

T H E S E

PRESENTÉE

**A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

François LE BER

**ETUDE SUR LA DISSOCIATION ET LA SOLVATATION
DANS LES MELANGES EAU-ACIDE ACETIQUE**

Soutenue le 22 décembre 1970, devant la Commission d'Examen

MM. G. CHARLOT

Président

B. TREMILLON

G. DELARUE

Examineurs

T H E S E

PRESENTEE

**A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

François LE BER

**ETUDE SUR LA DISSOCIATION ET LA SOLVATATION
DANS LES MELANGES EAU-ACIDE ACETIQUE**

Soutenue le 22 décembre 1970, devant la Commission d'Examen

MM. G. CHARLOT

Président

**B. TREMILLON
G. DELARUE**

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

MM. GRASSE	T Evolution des êtres organisés	MM. OLMER	T Energétique générale	MM. NICOLAS	Géologie appliquée
PREVOST	T Chimie organique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	PANIGEL	Biologie générale
WYART	T Minéralogie & cristallographie	BARCHIEWITZ	T Chimie physique	RAVIER	T Pétrographie
TESSIER	T Zoologie	BROSSEL	T Physique atomique	MOREL F.	T Physiologie comparée
AUGER	T Physique quantique & relativité	BUSER	T Physiologie comparée	ROSEAU	T Mécan. théorique des fluides
MONNIER	T Physiologie générale	CAMUS	T Physiologie végétale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.
PIVETEAU	T Paléontologie	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	SILBER	T Chimie CPEM
ROCARD	T Physique E.N.S.	POSSOMPES	T Zoologie	UEBERSFELD	T Electronique
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	PULLMANN	T Chimie quantique	THIRY	T Mécanique céleste
LAFFITTE	T Chimie générale	TEILLAC	T Phys. nucléaire & radioactivité	ABELES	T Physique SPCN
N...	T Géométrie supérieure	VILLE	T Econométrie	AMAT	T Thermodynamique
COULOMB	T Physique du globe	FREYMAN	T Recherches physiques	BALKANSKI	Physique M.P.C.
CRETIEN	T Chimie minérale	ROLLET	T Chimie minérale	LE CORRE	T Electricité
BOCQUET	T Zoologie	MM. JOSIEN	T Chimie SPCN	NATAF	T Physique nucléaire & radio-act.
KASTLER	T Physique E.N.S.	MM. CHEVALLEY	T Géométrie alg. & théo. des groupes	ECHALIER	T Biologie animale CPEM
EPHROSSI	T Génétique	GERMAIN	T Mécan. Théo. des fluides	BARRAUD	T Physique CPEM
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	LUCAS G.	T Géologie	DARS	T Géol. structurale & appliquée
LUCAS R.	T Recherches physiques	ALLARD	T Chimie physique	CAMEFORT	T Botanique (agréation)
THOMAS A.	T Biologie	BERTHELOT	T Physique des particules fonda.	VICHNIEWSKY	T Mécan. industrielle
MORAND	T Physique enseignement	BRICARD	T Météorologie	SIGWALT	T Chimie SPCN
SOLEILLET	T Physique CPEM	Mme ALBE-PESSARD	T Psycho-physiologie	BLAQUIERE	Automatique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MM. JULIA	T Etude des molécules nat. cbm.	BARUCH	Physique propédeutique
DRACH	T Biologie	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	ARNOUS	T Physique théorique
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MONOD	T Chimie du métabolisme	SLONINSKI	Génétique
GAILLEN	T Embryologie	BRUN	T Mécanique des fluides I	MALLIAVIN	T Math. propédeutique
CAUCHOIS	T Chimie Physique	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agréation)	GAUDEMAR	T Chimie propédeutique
MM. THELLIER	T Physique du Globe	Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	BROUSSE	T Mécanique théorique
PONCIN	T Mécanique générale	MM. BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	ROSCH	T Astronomie
DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres	BOUSSIÈRES	T Radiochimie	GUY	T Physique expérimentale
GAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécan.	LAZARD	T Mathématiques MPC
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	MM. FRANC	T Biologie animale CPEM	MOREL P.	Physique MPC
CUVILLIER	T Micropaléontologie	SCHNELL	T Botanique tropicale	ARSAC	Programmation
TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	LEFEBVRE	T Chimie MPC
WIEGMANN	T Chimie organique & structurale	ACHIER	T Physiologie générale	BOK	Physique fondamentale
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BAUDOUIN	T Biologie animale CPEM	CHAVEVILLE	Biochimie
DESTOUCHES	T Théorie physique	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN	BENOIT	Physique CPEM
AMIEL	T Chimie générale	BLAMONT	T Géophysique ionosphère	RIOT	T Chimie CPEM
MATHIEU J.P.	T Physique optique	BOUREAU	T Botanique	JAUSEIN	Géologie ENS
COUTEAUX	T Cytologie	CURIE D.	T Physique MGP	PREVOST G.	Biologie cellulaire
CHOUQUET	T Théorie des fonctions & topologie	DURAND DELGA	T Géologie	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
FELDMANN	T Biologie végétale marine	HELLER	T Physiologie végétale	Mme CHARNAUX-COTTON	Evol. des êtres organisés
JOST	T Physiologie comparée	TORRAT	T Calcul des probabilités	Mlle FICINI	T Chimie CPEM
PORTET	T Calcul des probabilités & physique math.	CAILLEUX	T Géologie SPCN	MM. LEQUEUX	Astronomie
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	MAGNAN	T Physique électricité	COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
CHOUARD	T Physiologie végétale	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	HERVE	T Mathématiques
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	CHOUQUET	T Mécanique analytique et mécanique céleste	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
BRELOT	T Analyse supérieure	BRUHAT	T Physiologie générale	MM. TAVERNIER	Physique PC
EICHHORN	T Botanique	Mlle VEIL	T Microbiologie	DURAND M.	Biologie animale SPCN
BENARD	T Chimie appliquée	MM. LWOFF	T Mécan. Phys. expérimentale	PASCAUD	Physiologie
DUGUE	T Statistique mathématique	SIESTRUNK	T Mécan. théorique	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
SOULAIRAC	T Psychophysique	CABANNES	T Géol. phys. & géo. dynamique	MM. CAGNAC	Electricité
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	CAIRE	T Mécanique des fluides	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
KIRRMANN	T Théories chimiques	COMOLET	T Physique de l'exosphère	KRASNER	T Mathématiques
CHADEFAUD	T Botanique	DELLOUE	T Biologie animale	BENZECRI	Physique M.G.P.
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	HOULLON	T Anthropologie	VINH MAU	Physique CPEM
MM. LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	OLIVIER	T Math. (ENS jeunes filles)	DUQUESNE	T Programmation
DEVILLERS	T Anatomie comparée	SAMUEL	T Analyse numérique	SCHUTZENBERGER	Chimie MPC
EHRESMANN	T Topologie algébrique	DE POSSEL	T Chimie analytique	TREMILLON	Chimie CPEM
FRANÇON	T Physique SPCN	CHARLOT	T Chimie CPEM	FAYARD	Minér. et cristallographie
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	CHATELET	T Physique SPCN	BUVET	Electrotechnique
GODEMENT	T Mathématiques MGP	MATTLER	T Géologie	AUTHIER	Biologie végétale
PISOT	T Technique mathématiques de la physique	AUBOUIN	T Phys. nucléaire & radio-act.	BONNEFILLE	T Géométrie supérieure
ROCH	T Géologie	Mme BENOIT-GEUTAL	Bio. phys. marine Villefranche s/mer	Mme PUISEUX DAO	T Mathématiques
SCHATZMANN	T Astrophysique	MM. BOUGIS	T Chimie SPCN	M. BERGER	T Biologie cellulaire
TERMIER	T Géologie générale	RIGAUDY	T Chimie appliquée	Mlle LIBERMANN	Chimie CPEM
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	COLLONGUES	T Biochimie	MM. DEDONDER	Anatomie comparée
LENNUIER	T Physique M.G.P.	DUBERT	T Chimie fondamentale	DUFOR	Chimie CPEM
ROUTHIER	T Géologie appliquée	NOZIERES	T Chimie organique	SCHAAL	Chimie propédeutique
Mme TONNELAT	T Physique théorique	CADIOT	T Oceanographie physique	BAUCHOT	Electronique I.U.T.
MM. DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.	IVANOFF	T Zoologie	LANCE	Electronique I.U.T.
SOUCRAY	T Chimie générale	FRANÇOIS	T Génie chimique	GIRAUD	Botanique E.N.S.
AIGRAIN	T Electrotechnique	TALBOT	T Botanique	HULIN	Physique P.C.
BRUSSET	T Chimie systématique	MM. NOUGAREDE	T Mathématiques MPC	VIGIER	Génétique
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	MM. BRUHAT	Electricité générale	GUERN	Biologie végétale
Mme CHAIX	T Chimie biologique	FOURNET	T Math. propédeutique	SLODZIAN	Physique CPEM
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM	DEHEUVELS	T Géologie SPCN	LACOMBE	Logique mathématique
MM. PANNETIER	T Chimie générale I	FURON	T Génétique	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
NORMANT	T Synthèse organique	Mme GANS	T Biologie végétale CPEM	ARVIEU	Physique CPEM
YVON	T Théories physiques	MM. GENEVES	T Pétrographie	TAXI	B.A. CPEM
COTTE	T Physique électricité	HUPE	T Biologie générale	COLLENOT	B.A. CPEM
DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique	HOLLANDE	T Analyse numérique	BASSELIER	Chimie propédeutique
LAMOTTE	T Zoologie E.N.S.	LIENS	T Chimie organique	BADOUAL	

Le Secrétaire Général

R. POUILLAIN



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de chimie analytique de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires à Saclay, sous la direction de Monsieur le Professeur CHARLOT.

Je prie Monsieur le Professeur CHARLOT de bien vouloir accepter mes remerciements respectueux pour avoir dirigé et suivi ce travail. Ses précieux conseils, toujours donnés avec une extrême bienveillance, m'ont permis d'aboutir à la conclusion de cette étude.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur B. TREMILLON qui a guidé et conseillé mes recherches. Les discussions que j'ai eues avec lui ont contribué efficacement à la réalisation de ce travail.

Je remercie très vivement Monsieur G. DELARUE Maître de Conférences à l'I.N.S.T.N. et Monsieur C. POITRENAUD Ingénieur au C.E.A. pour les conseils judicieux et l'intérêt constant qu'ils ont bien voulu porter à cette étude.

Que mes camarades et le personnel du laboratoire de chimie de l'I.N.S.T.N. trouvent ici mes vifs remerciements pour leur collaboration amicale et l'ambiance sympathique qu'ils y font régner.

Je voudrais enfin remercier le Commissariat à l'Energie Atomique de l'aide matérielle qu'il m'a accordée au cours de ces années de recherches.

ETUDE SUR LA DISSOCIATION ET LA SOLVATATION
DANS LES MELANGES EAU-ACIDE ACETIQUE

	Pages
INTRODUCTION	7
Chapitre I - PROPRIETES DES MELANGES EAU-ACIDE ACETIQUE	9
Chapitre II - CORRELATION ENTRE LES ECHELLES D'ACIDITE DANS DIVERS SOLVANTS	13
I - Méthodes utilisant les couples acide-base	15
A - Constantes de réaction	
B - Fonction d'acidité de Hammett	
II - Méthodes utilisant les couples oxydo-réducteur	25
- Système de Strehlow	
- Méthode d'extrapolation d'Izmaïlov	
Chapitre III- ETUDE DE LA DISSOCIATION DANS LES MELANGES	27
- Etude du système H^+/H_2	
- Etude théorique des courbes $E = f(\log C)$	
- Détermination du produit ionique des mélanges	
- Variation de pK_i avec l'activité de l'eau et celle de l'acide acétique	
- Détermination du pH dans les mélanges moyennement dissociants	
- Détermination des constantes de dissociation des acides HCl et $HClO_4$	
- Influence du solvant sur les pK_{HCl} et pK_{HClO_4}	
Chapitre IV - ETUDE DES REACTIONS ACIDE-BASE	63
- Milieux dissociants	
- Milieux très peu dissociants	
- Milieux moyennement dissociants	
- Détermination des constantes K_B^{HX} , K_{BHX} et K_{BH^+}	
- Résultats expérimentaux	
- Interprétation des résultats	

	Pages
Chapitre V - CORRELATION ENTRE LES PROPRIETES CHIMIQUES DANS LES MELANGES	85
- Influence du pouvoir dissociant	
- Influence de la solvation	
- Constantes de réaction en milieu dissociant et légèrement dissociant	
- La fonction d'acidité de Hammett	
- Conclusion	
Chapitre VI - CORRELATION ENTRE LES ECHELLES D'OXYDO-REDUCTION DANS LES MELANGES	107
- Détermination de Γ_{H^+} et $\Gamma_{H_3O^+}$	
- Echelle $R_O(Ag)$	
- Stabilité de quelques halogénures d'argent	
- Evaluation des coefficients de solvation des ions X^-	
- Evaluation de $\log \Gamma_{H^+}$ et $\log \Gamma_{X^-}$ par la méthode de Latimer et celle d'Izmaïlov	
CONCLUSION	129
ANNEXE EXPERIMENTALE	131
BIBLIOGRAPHIE	135

ETUDE SUR LA DISSOCIATION ET LA SOLVATATION DANS LES MELANGES EAU-ACIDE ACETIQUE

INTRODUCTION

L'étude des réactions acide-base, de formation de complexes et d'oxydo-réduction dans les solvants non aqueux a pris un essor considérable depuis une dizaine d'années, et de nombreux chercheurs ont tenté, par différentes méthodes, d'établir des corrélations entre les propriétés chimiques et électrochimiques des espèces en solution aqueuse et dans les solvants.

De ce point de vue, les mélanges hydro-organiques ont été les plus utilisés ; ils permettent, d'une part, de faire varier d'une façon continue la constante diélectrique dont dépend la dissociation ionique et, d'autre part, ils interviennent par leurs propriétés acides ou basiques sur l'ionisation des espèces. En outre, l'addition d'un solvant organique à l'eau permet généralement de solubiliser plus facilement certains solutés et les mesures électrochimiques y sont souvent plus reproductibles que dans les solvants organiques purs.

Parmi les plus employés on peut citer les alcools, le dioxane, le tétrahydrofuranne, l'acétone, le diméthyl-sulfoxyde, le diméthylformamide, etc... qui sont tous moins basiques que l'eau. Le plus souvent les auteurs se sont limités aux milieux dissociants.

Il nous a semblé intéressant d'entreprendre l'étude d'un mélange hydro-organique réalisé à partir d'un solvant plus acide que l'eau et de faible constante diélectrique : nous avons choisi l'acide acétique.

Le but de ce travail a été d'étudier l'influence de l'activité de l'eau et de l'acide acétique ainsi que de la constante diélectrique sur les coefficients d'activité de solvation des ions et des molécules mises en jeu au cours d'équilibres acide-base, de formation de complexes et d'oxydo-réduction.

Après avoir rappelé les principaux résultats obtenus dans les mélanges nous avons décrit dans le chapitre II les principes théoriques permettant la corrélation des propriétés chimiques dans les mélanges eau-solvant.

L'étude de la dissociation ionique dans les mélanges est décrite au chapitre III et les réaction acide-base au chapitre IV. La corrélation entre les constantes de dissociation fait l'objet du chapitre V, et l'effet de solvant sur les réactions électrochimiques est analysé au chapitre VI.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Chapitre I

PROPRIETES DES MELANGES EAU-ACIDE ACETIQUE

1 - PROPRIETES PHYSIQUES

La structure des acides carboxyliques en solution aqueuse a été étudiée par de nombreux auteurs [1] [2]. Les acides anhydres existent à l'état associé, la dimérisation résultant d'une liaison hydrogène selon :



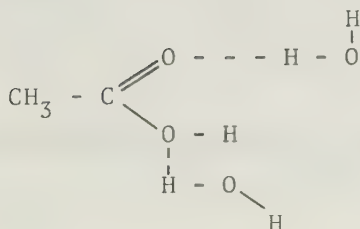
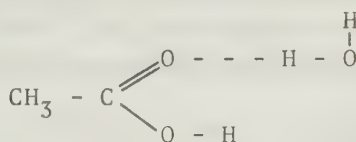
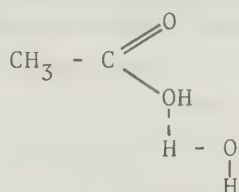
SHUBIN [3] a même montré qu'à 25°C les acides carboxyliques mono-basiques sont presque complètement dimérisés, c'est-à-dire que l'équilibre :



est très fortement déplacé vers la gauche. Ces dimères sont si stables qu'ils peuvent exister d'une façon notable en phase vapeur. C'est ainsi que la vapeur saturée d'acide acétique à 25°C contient 92,9 % du dimère et 7,1 % de monomère [4] [5]. Ces valeurs sont en excellent accord avec celles de Mac DOUGALL [6].

De nombreuses méthodes physico-chimiques ont montré l'existence en solution aqueuse d'espèces hydratées, la solvatation s'effectuant avec une molécule d'eau ou deux molécules d'eau en solution plus diluée [7]: RCOOH , H_2O et RCOOH , $2\text{H}_2\text{O}$.

L'étude du spectre Raman de solutions aqueuses d'acide acétique [4] révèle la formation d'hydrates de structure suivante :



dihydrate

ZARAKAMI et VINNIK [8] ont étudié à l'aide de spectres Raman la composition, à l'équilibre, des solutions d'acide acétique. La concentration de l'hydrate est maximale dans les mélanges contenant 60 % d'acide.

Etudiant la conductibilité des mélanges eau-acide acétique, PERRAULT et BRENET ont mis en évidence trois domaines bien distincts pouvant être reliés à des associations moléculaires pour lesquelles le rapport $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ vaudrait $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{1}$ et $\frac{4}{1}$. Ces valeurs seraient en relation d'une part avec la solvation du proton par quatre molécules d'eau, et d'autre part avec une solvation possible par quatre molécules d'acide acétique [9].

La conductivité des mélanges eau-acide acétique passe par un maximum pour 82,4 % d'eau [10] ou 75 à 80 % d'eau d'après PERRAULT. KOLTHOFF et WILLMAN ont étudié la conductivité des mélanges jusqu'à 20 % d'eau ; ils ont montré que l'influence de l'eau sur la conductivité des solutions d'acides est pratiquement indépendante de la concentration de l'acide, sauf dans les mélanges contenant des traces d'eau [11].

D'autres propriétés physiques des mélanges eau-acide acétique, comme la viscosité et la chaleur de formation passent également par un maximum pour une composition du solvant correspondant à environ 73 % d'eau en poids [12], c'est-à-dire une fraction molaire en eau voisine de 0,9. Selon l'auteur de cet article, la dissociation représentée par l'équilibre :



s'accompagne d'une réaction endothermique, tandis que l'association des ions se traduit par un phénomène exothermique. C'est ainsi que l'association prédomine dans les mélanges contenant jusqu'à 25 % d'eau tandis que la dissociation l'emporte pour les mélanges plus riches en eau.

Ainsi d'importantes propriétés physiques comme la conductivité, la chaleur de formation et la viscosité, passent par un maximum pour une fraction molaire en eau voisine de 0,9.

- Constantes diélectriques des mélanges

Ayant un produit ionique élevé [13], les mélanges eau-acide acétique sont assez peu résistants et ne permettent pas une détermination expérimentale directe des constantes diélectriques. KILPI a tenté de les évaluer à partir des valeurs de moments dipolaires [14]. Nous les avons déterminées dans nos mélanges à partir des valeurs $\frac{1}{\epsilon}$ de PROLL et SUTCLIFFE [15].

% H_2O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
1 / ϵ	0,104	0,078	0,051	0,030	0,021	0,016	0,014

La précision obtenue sur les valeurs de $\frac{1}{\epsilon}$ déterminées graphiquement, est de l'ordre de $\pm 0,005$.

- Activité de chaque constituant du mélange

Nous avons calculé les activités de l'eau et de l'acide acétique dans les mélanges à partir de valeurs de coefficients d'activité de solvation de l'eau Γ_{H_2O} et de l'acide acétique Γ_{HOAc} publiées dans la littérature [16].

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
a _{H₂O}	0,20	0,336	0,548	0,752	0,86	0,94	0,968
a _{HOAc}	1,09	0,963	0,702	0,41	0,232	0,10	0,048

Les valeurs de Γ_{H_2O} sont en accord avec celles de HANSEN et MILLER [17], sauf pour les mélanges les plus riches en acide acétique. Les valeurs de Γ_{HOAc} déterminées par ces auteurs ne permettent pas une interpolation graphique précise.

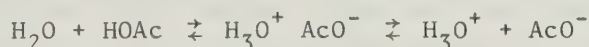
- Pressions de vapeur des mélanges

Elles ont été obtenues à partir de valeurs relevées dans la littérature [18].

% H ₂ O	37,5	57,3	78,2	89	100
P mmHg	21,1	21,5	22,4	22,8	23,75

2 - PROPRIETES CHIMIQUES

L'addition d'eau à l'acide acétique modifie considérablement les réactions acide- base ; elle se comporte en effet comme une base faible. Elle réagit sur l'acide acétique selon l'équilibre :



dont la constante globale de dissociation déterminée par BRUCKENSTEIN et KOLTHOFF est égale à $10^{-12,53}$ [19].

La formation d'acétate d'hydronium a été mise en évidence en effectuant des titrages potentiométriques et conductimétriques [20].

Les acides les plus forts comme HClO₄, HBr, H₂SO₄ et HCl réagissent sur l'eau pour donner les composés H₃O⁺ ClO₄⁻ ... etc ... La force de ces acides décroît très rapidement avec l'addition d'eau [21].

Les constantes de dissociation apparentes K_{HOAc} de l'acide acétique ont été déterminées dans les mélanges à partir de titrages différentiels [22], [14] et de mesures conductimétriques [23]. A partir de ces valeurs, KILPI a calculé les constantes thermodynamiques K_{HOAc}^0 en supposant que les coefficients d'activité suivent la loi de DEBYE et HÜCKEL, ainsi que les produits ioniques des mélanges par la relation :

$$K_i = \frac{K_{\text{HOAc}}}{C_{\text{HOAc}}}$$

Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les valeurs de $p K_i$ correspondant à nos mélanges, obtenues par interpolation graphique des valeurs de KILPI et de KUZNETSOVA.

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	50	57,3	78,2	89
(p K _i) _a	7,86	6,68	5,36	4,26	4,06	4,04	4,14	4,40
(p K _i) _b		6,56	5,24	4,22	4,18	4,00	4,05	4,28
(p K _i ^O) _b	8,62	7,05	5,64	4,50	4,24	4,15	4,30	4,54
(p K _i) _c				4,15	4,08	3,96		

a : d'après la référence [22] ; b : d'après la référence [14] ;
c : d'après la référence [23]

Etant donné l'influence de la force ionique sur les valeurs de $p K_i$ et le manque de précision résultant de l'interpolation graphique des résultats de KILPI, nous avons pensé qu'il était préférable de déterminer les $p K_i$ directement dans nos mélanges.

- La fonction d'acidité de Hammett

La fonction d'acidité H_0 a été utilisée par de nombreux auteurs [21], [24] [25], [26], [27], [28], [29], [30] pour définir l'acidité des mélanges eau-acide acétique. La validité de cette fonction dans les milieux de faible constante diélectrique a été aussi très discutée. Ainsi BRUCKENSTEIN a montré que la fonction H_0 varie linéairement avec le logarithme de la concentration en acide HX : cette vérification a été effectuée pour les acides perchlorique, sulfurique, chlorhydrique et sept autres acides en solution diluée [31].

Cette fonction H_0 ne semble pas indépendante de choix de l'indicateur de référence comme le montrent les résultats de HALL et SPENGEMAN [32], J. ROCEK [21] et W.W. ZAJAC [30]. Elle a été le plus souvent déterminée pour des concentrations d'acide importantes, ce qui modifie considérablement le milieu.

En ce qui nous concerne, nous avons calculé la fonction H_0 en utilisant des concentrations aussi faibles que possible, afin de ne pas altérer la composition et les propriétés des mélanges.

- Constantes de réactions acide-base

On peut les calculer, pour un certain nombre de bases, à partir des valeurs de H_0 de la littérature. Mais, comme nous venons de la souligner, ces résultats ont été obtenus à force ionique importante.

Chapitre II

CORRELATION ENTRE LES ECHELLES D'ACIDITE DANS DIVERS SOLVANTS

Lorsqu'on étudie les propriétés chimiques et électrochimiques d'une même particule dans un solvant, l'état de référence habituellement choisi pour les solutés est celui où chaque soluté est infiniment dilué dans le solvant. Dans ces conditions, les coefficients d'activité tendent vers l'unité et l'on peut confondre activité et concentration.

Par contre, si l'on désire comparer ces mêmes propriétés dans des solvants différents ou des mélanges de solvants, on choisit de préférence un état de référence unique, défini dans un solvant donné. Il est alors nécessaire d'introduire une variable qui traduise les différences de solvation du soluté dans les différents solvants.

En effet, la dissolution du soluté dans un solvant donné s'accompagne de diverses interactions.

a) - Interactions entre les ions et les molécules du solvant et ceux du soluté: ce sont généralement les plus importantes. Elles dépendent en particulier du pouvoir solvatant du milieu.

b) - Interactions ioniques entre les ions du soluté : ce sont les interactions électrostatiques qui dépendent principalement de la concentration du soluté. Lorsque celle-ci tend vers zéro ces interactions deviennent pratiquement négligeables. Ainsi en solutions infiniment diluées, seules les interactions du solvant interviennent.

Nous pouvons ainsi relier l'activité d'un soluté j dans un solvant donné S à sa concentration C à l'aide de deux variables [33]

$$a_j = C_j \cdot \Gamma_S \cdot \gamma = C_j \cdot \Gamma_j$$

Γ_S étant le coefficient d'activité de solvation,

γ étant le coefficient d'activité ionique, calculable par la théorie de Debye-Hückel,

Γ_j représente le coefficient d'activité de solvation global. En solution infiniment diluée il devient égal à Γ_S [34].

Le coefficient γ tend vers l'unité lorsque la concentration du soluté tend vers zéro dans un solvant donné, l'état de référence étant celui dans lequel se trouve le soluté lorsqu'il n'est soumis qu'à l'influence du solvant.

Par contre, si l'on choisit un état de référence unique pour tous les

solvants, Γ_j dans un solvant donné ne tendra pas vers l'unité si la concentration du soluté tend vers zéro. Le coefficient d'activité de solvation mesure la variation d'énergie libre qui se produit lors du transfert d'une molécule de substance j de l'état standard dans le solvant de référence G_R^0 à l'état standard dans un solvant donné G_S^0 .

$$\Delta G = G_S^0 - G_R^0 = RT \text{ Logn } \Gamma_j$$

Le solvant de référence qui est souvent l'eau, peut être n'importe quel solvant. En particulier, lorsqu'on étudie des mélanges hydro-organiques, il peut être intéressant de choisir comme état de référence un des mélanges.

Remarque : Ce coefficient Γ_j est appelé coefficient d'effet de milieu par BATES [33], coefficient de partage par KOLTHOFF [35] et coefficient d'activité dégénéré par GRUNWALD [36].

Ce coefficient d'activité de solvation est une des caractéristiques les plus importantes des solvants particulièrement pour l'étude des corrélations des propriétés chimiques dans différents solvants ou mélanges de solvants. Différentes méthodes ont été mises en oeuvre pour tenter de déterminer ces coefficients de solvation. D'une façon pratique, il n'est pas possible de calculer le coefficient d'activité de solvation d'une espèce ionique sans faire une hypothèse extrathermodynamique sur les valeurs relatives des énergies de solvation. Par suite les mesures expérimentales ne reflètent qu'une valeur moyenne entre les propriétés du cation et celles de l'anion qui lui est associé.

- Détermination expérimentale des coefficients de solvation

On peut calculer directement le coefficient de solvation d'un soluté j dissous à l'état moléculaire et suffisamment peu soluble (molécule B, sel BHX ou acide HX) par des mesures de solubilité. En effet, soit s_e la solubilité d'un soluté dans l'eau pure et s sa solubilité dans le solvant. D'après la loi de Gibbs-Duhem la molécule J a le même potentiel chimique dans toutes les solutions saturées en j . Ce potentiel est relié au potentiel standard et au coefficient de solvation de la molécule j (Γ_j) par les relations :

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \text{ Logn}(\Gamma_j)_e s_e \quad \text{dans l'eau}$$

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \text{ Logn}(\Gamma_j)_S s \quad \text{dans le solvant}$$

Il en résulte l'égalité :

$$(\Gamma_j)_S = (\Gamma_j)_e \frac{s_e}{s}$$

Si la molécule est très peu soluble, les coefficients d'activité varient peu lorsque la concentration du soluté tend vers zéro et on peut écrire en première approximation :

$$(\Gamma_j)_S = \frac{s_e}{s}$$

en posant $(\Gamma_j)_e = 1$ (état de référence : solution infiniment diluée dans l'eau).

Les coefficients d'activité de solvation des ions sont plus difficiles à atteindre. Il n'est en effet possible de les évaluer qu'en faisant des hypothèses

sur les énergies de solvatation [37]. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux méthodes utilisant des couples acide-base et des couples d'oxydo-réduction comme référence.

I - METHODES UTILISANT LES COUPLES ACIDE-BASE

Nous étudierons successivement la corrélation entre les constantes de réaction acide-base dans les mélanges d'eau et de solvant acide HS, puis la fonction de Hammett.

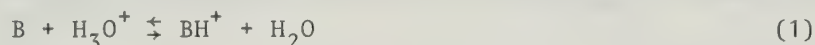
A - Corrélation entre les constantes de réaction acide-base

Nous n'envisagerons que des mélanges eau-solvant HS dans lesquels le solvant est nettement moins basique que l'eau. Dans ces milieux les ions H^+ seront préférentiellement solvatés par l'eau. Les mélanges eau-acide acétique appartiennent à cette catégorie de solvants.

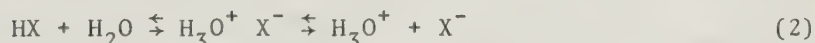
Les valeurs expérimentales des constantes d'équilibre acide-base dans un solvant donné, dépendent en particulier des propriétés physico-chimiques de la solution : activité du solvant, constante diélectrique, force ionique, etc..; Nous pouvons tenter de relier ces constantes à certains paramètres, notamment l'activité de l'eau et du solvant. Nous décrirons les réactions à la fois dans les milieux dissociants et moyennement dissociants.

1° - Milieux dissociants

Dans ces milieux les ions H^+ existent essentiellement sous forme d'ions H_3O^+ . La réaction d'une base B sur les ions H^+ s'effectuera selon l'équilibre :



Nous pouvons caractériser cet équilibre par des constantes thermodynamiques à la fois dans l'eau et dans le solvant HS. Nous envisagerons pour chaque équilibre deux constantes selon que l'on fait intervenir ou non l'activité du solvant. Nous les exprimerons dans le cas simple où tous les solutés sont en solution infiniment diluée dans chaque mélange : on peut donc utiliser les concentrations au lieu des activités. De même la réaction d'un acide HX sur le solvant se fera selon l'équilibre :



Nous étudierons successivement les équilibres (1) et (2).

a) - Constantes d'équilibre dans l'eau

Si nous choisissons comme état de référence celui où tous les solutés sont en solution infiniment diluée dans l'eau, l'équilibre (1) peut être caractérisé par les deux constantes :

$$\left(K_{BH^+} \right)_e = \frac{C_B \cdot C_{H_3O^+}}{C_{BH^+}} \quad \left({}^*K_{BH^+} \right)_e = \frac{C_B \cdot C_{H_3O^+}}{C_{BH^+} \left(a_{H_2O} \right)_e}$$

Nous avons adopté pour les notations les conventions d'écriture suivantes:

- L'indice situé en bas et à droite de la parenthèse indique le milieu dans lequel on considère la constante (e = eau, S = solvant).

- L'indice * placé en haut et à gauche indique que nous avons fait figurer l'activité du solvant dans la constante.

- L'indice e situé en haut et à droite de la parenthèse indiquera que l'état de référence choisi est la solution aqueuse infiniment diluée.

- Enfin, lorsqu'il n'y a pas d'indice en haut, l'état de référence est la solution infiniment diluée dans le solvant considéré (e ou S).

De même pour l'équilibre (2) nous pouvons définir les constantes suivantes :

$$\left(K_{HX} \right)_e = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{X^-}}{C_{HX}} \quad \left({}^*K_{HX} \right)_e = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{X^-}}{C_{HX} \cdot \left(a_{H_2O} \right)_e}$$

b) - Constantes d'équilibre dans les mélanges

Si comme précédemment l'état de référence choisi est celui où les solutés sont infiniment dilués dans le mélange, les constantes d'équilibre relatives aux équilibres (1) et (2) s'écriront :

$$\left(K_{BH^+} \right)_S = \frac{C_B \cdot C_{H_3O^+}}{C_{BH^+}} \quad \left({}^*K_{BH^+} \right)_S = \frac{C_B \cdot C_{H_3O^+}}{C_{BH^+} \cdot \left(a_{H_2O} \right)_S}$$

$$\left(K_{HX} \right)_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{X^-}}{C_{HX}} \quad \left({}^*K_{HX} \right)_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{X^-}}{C_{HX} \cdot \left(a_{H_2O} \right)_S}$$

En choisissant maintenant comme état de référence pour les divers mélanges celui où les solutés sont infiniment dilués dans l'eau, nous pourrions exprimer les constantes précédentes par rapport à ce nouvel état de référence en introduisant les coefficients d'activité de solvatation. Les constantes ainsi définies seront égales à leurs valeurs dans l'eau, ce que nous traduisons pour l'équilibre (1) par l'expression :

$$\left({}^*K_{BH^+} \right)_S^e = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_B}{C_{BH^+} \cdot \left(a_{H_2O} \right)_S^e} \cdot \frac{\Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_B}{\Gamma_{BH^+}} = \left({}^*K_{BH^+} \right)_e$$

que l'on peut encore écrire :

$$\frac{\left(K_{BH^+} \right)_S}{\left(a_{H_2O} \right)_S^e} \cdot \frac{\Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_B}{\Gamma_{BH^+}} = \frac{\left(K_{BH^+} \right)_e}{\left(a_{H_2O} \right)_e}$$

d'où l'on tire l'expression de la constante K_{BH^+} dans le solvant S en fonction de la constante K_{BH^+} dans l'eau.

$$\left(pK_{BH^+} \right)_S = \left(pK_{BH^+} \right)_e + \log \left(a_{H_2O} \right)_e - \log \left(a_{H_2O} \right)_S + \log \frac{\Gamma_B \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{BH^+}}$$

De même pour l'équilibre (2) on a :

$$\left({}^*K_{HX} \right)_S^e = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{X^-}}{C_{HX} \cdot \left(a_{H_2O} \right)_S^e} \cdot \frac{\Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{X^-}}{\Gamma_{HX}} = \left({}^*K_{HX} \right)_e$$

et en faisant intervenir dans cette expression les constantes $\left(K_{HX} \right)_S$ et $\left(K_{HX} \right)_e$:

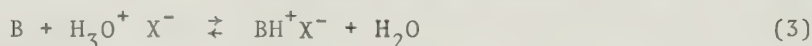
$$\frac{K_{HX}}{\left(a_{H_2O} \right)_S^e} \cdot \frac{\Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{X^-}}{\Gamma_{HX}} = \frac{\left(K_{HX} \right)_e}{\left(a_{H_2O} \right)_e}$$

$$\left(pK_{HX} \right)_S = \left(pK_{HX} \right)_e + \log \left(a_{H_2O} \right)_e - \log \left(a_{H_2O} \right)_S + \log \frac{\Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{X^-}}{\Gamma_{HX}}$$

La détermination du pK dans l'eau et les mélanges nous permettra de calculer les rapports $\frac{\Gamma_B \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{BH^+}}$ et $\frac{\Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{X^-}}{\Gamma_{HX}}$ connaissant l'activité de l'eau dans les mélanges. Ayant évalué Γ_B par des mesures de solubilité, nous pourrions atteindre la valeur de $\frac{\Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{BH^+}}$.

2° - Milieux moyennement dissociants

Dans ces milieux les solutés peuvent exister à la fois sous forme d'ions et de paires d'ions. La réaction d'une base B sur un acide HX supposé entièrement ionisé se fera selon les deux équilibres :



Le premier équilibre est identique à celui obtenu dans les milieux dissociants. L'équilibre (3) est caractérisé par les constantes :

$$\left(K_B^{HX} \right)_S = \frac{C_B \cdot C_{H_3O^+} X^-}{C_{BH^+} X^-} \quad \left({}^*K_B^{HX} \right)_S = \frac{C_B \cdot C_{H_3O^+} X^-}{C_{BH^+} X^- \cdot \left(a_{H_2O} \right)_S}$$

On peut exprimer ces constantes en fonction des constantes de dissociation de l'acide HX et de la paire d'ions $BH^+ X^-$.

$$\left(K_{HX}\right)_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{X^-}}{C_{H_3O^+X^-}} \quad \left(K_{BH^+X^-}\right)_S = \frac{C_{BH^+} \cdot C_{X^-}}{C_{BH^+X^-}}$$

Il vient :

$$\left(K_B^{HX}\right)_S = \frac{C_B \cdot C_{H_3O^+} \cdot K_{BH^+X^-}}{C_{BH^+} \cdot K_{HX}}$$

$$\left(*K_B^{HX}\right)_S = \frac{C_B \cdot C_{H_3O^+}}{C_{BH^+}} \cdot \frac{\left(K_{BH^+X^-}\right)_S}{\left(K_{HX}\right)_S} \cdot \frac{1}{\left(a_{H_2O}\right)_S} = \left(K_B^{HX}\right)_S \cdot \frac{\left(K_{BH^+X^-}\right)_S}{\left(K_{HX}\right)_S} \cdot \frac{1}{\left(a_{H_2O}\right)_S}$$

D'où l'expression :

$$\left(K_B^{HX}\right)_S = \left(K_{BH^+}\right)_e \cdot \frac{\left(a_{H_2O}\right)_S}{\left(a_{H_2O}\right)_e} \cdot \frac{\left(K_{BHX}\right)_S}{\left(K_{HX}\right)_S} \cdot \frac{\Gamma_{BH^+}}{\Gamma_B \Gamma_{H_3O^+}}$$

et

$$\left(pK_B^{HX}\right)_S = \left(pK_{BH^+}\right)_e + \log \left(a_{H_2O}\right)_e - \log \left(a_{H_2O}\right)_S + \left(pK_{BHX}\right)_S - \left(pK_{HX}\right)_S + \log \frac{\Gamma_B \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{BH^+}}$$

Cette relation nous permet de déterminer les conditions à réaliser pour que la différence de pK_B^{HX} de la réaction entre l'acide HX et deux bases B_1 et B_2 soit conservée lorsque l'on passe des divers mélanges à l'eau. Nous avons en effet :

$$\left(pK_{B_1}^{HX}\right)_S - \left(pK_{B_2}^{HX}\right)_S = \left(pK_{B_1H^+}\right)_e - \left(pK_{B_2H^+}\right)_e + \left(pK_{B_1HX}\right)_S - \left(pK_{B_2HX}\right)_S + \log \frac{\Gamma_{B_1} \cdot \Gamma_{B_2H^+}}{\Gamma_{B_2} \cdot \Gamma_{B_1H^+}}$$

que l'on peut écrire :

$$\left(\Delta pK_B^{HX}\right)_S = \left(\Delta pK_{BH^+}\right)_e + \left(\Delta pK_{BHX}\right)_S + \log \frac{\Gamma_{B_1} \cdot \Gamma_{B_2H^+}}{\Gamma_{B_2} \cdot \Gamma_{B_1H^+}}$$

Pour que la différence de pK dans les mélanges soit égale à la différence de pK dans l'eau, il faut que la quantité

$$\left(\Delta pK_{BHX}\right)_S + \log \frac{\Gamma_{B_1} \cdot \Gamma_{B_2H^+}}{\Gamma_{B_2} \cdot \Gamma_{B_1H^+}}$$

soit nulle. Tous les couples BH^+/B satisfaisant à cette condition voient leurs positions relatives conservées d'un mélange à l'autre.

Pour les constantes K_{BH^+} on peut écrire de la même façon :

$$\left(\Delta pK_{BH^+}\right)_S = \left(\Delta pK_{BH^+}\right)_e + \log \frac{\Gamma_{B_1} \cdot \Gamma_{B_2H^+}}{\Gamma_{B_2} \cdot \Gamma_{B_1H^+}}$$

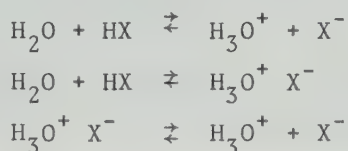
la différence de pK_{BH^+} sera conservée si l'on a

$$\frac{\Gamma_{B_1} \cdot \Gamma_{B_2H^+}}{\Gamma_{B_2} \cdot \Gamma_{B_1H^+}} = 1$$

Ceci ne pourra être réalisé que si les bases B appartiennent à la même famille, possèdent une structure identique et si les ions BH^+ correspondants ont sensiblement la même taille.

- Constante de dissociation d'un acide HX

Dans un milieu moyennement dissociant l'acide HX existe à la fois sous forme d'ions H_3O^+ et de paires d'ions $H_3O^+X^-$. Nous pouvons donc envisager les équilibres suivants :



En prenant comme référence la solution infiniment diluée dans le solvant étudié on peut caractériser ces équilibres par les constantes :

$$\begin{aligned} (K_{HX})_S &= \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{X^-}}{C_{HX}} & (*K_{HX})_S &= \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{X^-}}{C_{HX} \cdot (a_{H_2O})_S} \\ (K_{H_2O}^{HX}) &= \frac{C_{HX}}{C_{H_3O^+} X^-} & (*K_{H_2O}^{HX})_S &= \frac{(a_{H_2O})_S \cdot C_{HX}}{C_{H_3O^+} X^-} \\ K_{H_3O^+X^-} &= \frac{C_{H_3O^+X^-} \cdot C_{X^-}}{C_{H_3O^+} X^-} \end{aligned}$$

De ces différentes constantes nous pouvons tirer :

$$(K_{H_3O^+X^-})_S = (K_{HX})_S \cdot \frac{C_{HX}}{C_{H_3O^+X^-}} = (K_{HX})_S \cdot (K_i^{HX})_S$$

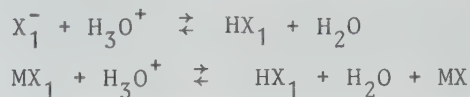
Ayant déjà exprimé $(K_{HX})_S$ en fonction de la constante correspondante déterminée dans l'eau $(K_{HX})_e$ en prenant comme état de référence celui où les solutés sont infiniment dilués dans l'eau, nous en déduisons :

$$(K_{H_3O^+X^-})_S = (K_{HX})_e \cdot \frac{(a_{H_2O})_S^e}{(a_{H_2O})_e} \cdot (K_{H_2O}^{HX})_S \cdot \frac{\Gamma_{HX}}{\Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{X^-}}$$

- Réactions chimiques mettant en jeu les couples HX/X^-

Une base X_1^- chargée négativement existera en solution sous forme d'ions

X_1^- et de paires d'ions du type $M^+ X_1^-$ et pourra réagir sur un acide HX selon les deux équilibres :



Les constantes K_{HX_1} et K correspondant à ces équilibres et définies dans le solvant S s'écrivent en solution diluée :

$$(K_{HX_1})_S = \frac{C_{X_1^-} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{HX_1}}$$

$$(K)_S = \frac{C_{MX_1} \cdot C_{H_3O^+} X_1^-}{C_{HX_1} \cdot C_{MX}}$$

Nous allons exprimer cette deuxième constante en fonction de $(K_{HX_1})_S$ et des constantes de dissociation des espèces MX_1 , MX et $H_3O^+ X^-$:

$$(K_{MX_1})_S = \frac{C_{M^+} \cdot C_{X_1^-}}{C_{MX_1}} \quad (K_{MX})_S = \frac{C_{M^+} \cdot C_{X^-}}{C_{MX}} \quad (K_{H_3O^+ X^-})_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{X^-}}{C_{H_3O^+} X^-}$$

il vient :

$$(K)_S = \frac{K_{HX_1} \cdot K_{MX}}{K_{H_3O^+ X^-} \cdot K_{MX_1}}$$

En explicitant la constante K_{HX_1} en fonction de sa valeur mesurée dans l'eau par rapport à l'état de référence unique choisi, nous obtenons :

$$(K)_S = (K_{HX_1})_e \cdot \frac{K_{MX}}{K_{MX_1}} \cdot \frac{1}{K_{H_3O^+ X^-}} \cdot \frac{(a_{H_2O})_S^e}{(a_{H_2O})_e} \cdot \frac{\Gamma_{HX_1}}{\Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{X_1^-}}$$

La différence de pK de réaction entre deux bases X_1^- et X_2^- et l'acide HX sera donnée par la relation :

$$(pK_1)_S - (pK_2)_S = (pK_{HX_1})_e - (pK_{HX_2})_e + (pK_{MX_2})_S - (pK_{MX_1})_S + \log \frac{\Gamma_{X_1^-} \cdot \Gamma_{HX_2}}{\Gamma_{X_2^-} \cdot \Gamma_{HX_1}}$$

Pour que la différence de force entre les deux bases soit conservée dans les mélanges et dans l'eau pure, il faut que la quantité

$$pK_{MX_2} - pK_{MX_1} + \log \frac{\Gamma_{X_1^-} \cdot \Gamma_{HX_2}}{\Gamma_{X_2^-} \cdot \Gamma_{HX_1}}$$

soit nulle, c'est-à-dire :

$$\frac{\Gamma_{X_1^-} \cdot \Gamma_{HX_2}}{\Gamma_{X_2^-} \cdot \Gamma_{HX_1}} \cdot \frac{K_{MX_1}}{K_{MX_2}} = 1$$

Si cette condition est réalisée, les couples HX/X^- conservent sur l'échelle de pK leurs positions relatives dans tous les mélanges.

- Produits ioniques des mélanges

Dans les mélanges eau-solvant HS où le solvant HS est nettement moins basique que l'eau, on peut définir simplement le produit ionique par la relation :

$$K_i = C_{H_3O^+} \cdot C_{S^-}$$

correspondant à l'équilibre



dans lequel on considère que les ions H^+ sont solvatés par une molécule d'eau.

On peut aussi caractériser cet équilibre par les constantes de dissociation de l'acide HS dans l'eau,

$$\left(K_{HS} \right)_e = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{S^-}}{C_{HS}} \quad \left({}^*K_{HS} \right)_e = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{S^-}}{C_{HS} \cdot \left(a_{H_2O} \right)_S}$$

et dans les mélanges :

$$\left(K_{HS} \right)_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{S^-}}{C_{HS}} \quad \left({}^*K_{HS} \right)_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{S^-}}{C_{HS}} \cdot \frac{1}{\left(a_{H_2O} \right)_S}$$

Si nous choisissons comme état de référence la solution infiniment diluée dans l'eau, on peut écrire la constante $\left({}^*K_{HS} \right)_S$ par rapport à ce nouvel état de référence :

$$\left(K_{HS} \right)_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{S^-}}{C_{HS} \cdot \left(a_{H_2O} \right)_S} \cdot \frac{\Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{S^-}}{\Gamma_{HS}} = \frac{\left(K_{HS} \right)_e}{\left(a_{H_2O} \right)_e}$$

D'où l'on tire :

$$\left({}^*K_{HS} \right)_S^e = \frac{K_i}{\left(a_{HS} \right)_S^e \cdot \left(a_{H_2O} \right)_S^e} \cdot \frac{\Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{S^-}}{\Gamma_{HS}} = \frac{\left(K_{HS} \right)}{\left(a_{H_2O} \right)_e}$$

et

$$pK_i = \left(pK_{HS} \right)_e - \log \left(a_{H_2O} \right)_S^e - \log \left(a_{HS} \right)_S^e + \log \left(a_{H_2O} \right)_e + \log \Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{S^-}$$

B - Etude de la fonction d'acidité de Hammett

La fonction H_0 a été une des premières fonctions d'acidité utilisée, notamment dans les mélanges eau-acide fort à très grande concentration d'acide.

Elle représente l'acidité du milieu par rapport à un solvant de référence.

1° - Le solvant de référence est l'eau

La fonction H_o s'exprime par la relation :

$$H_o = \left(pK_{IH^+} \right)_e + \log \frac{C_I}{C_{IH^+}} \quad (4)$$

$\left(pK_{IH^+} \right)_e$ étant le pK dans l'eau d'un indicateur coloré basique I, C_I et C_{IH^+} les concentrations des formes basique et acide du colorant.

a) - Milieus dissociants

Dans les milieux dissociants cette fonction peut s'écrire :

$$H_o = - \log a_{H_3O^+} \frac{\Gamma_I}{\Gamma_{IH^+}}$$

Γ_I et Γ_{IH^+} étant les coefficients de solvation rapportés à l'eau de la molécule I et de l'ion IH^+ .

Cette fonction sera indépendante de l'indicateur de référence si tous les indicateurs utilisés appartiennent à la même famille et possèdent la même charge, une structure et une taille identiques. Dans ces conditions, la variation de Γ_I/Γ_{IH^+} doit être la même pour tous les colorants.

b) - Milieus peu dissociants

La généralisation de la fonction d'acidité de Hammett aux milieux peu dissociants a été discutée par un certain nombre d'auteurs [31], [38]. Dans ces milieux un acide fort HX réagit sur un indicateur coloré I selon :



auquel correspond la constante K_I^{HX} en solution infiniment diluée dans le solvant :

$$\left(K_I^{HX} \right)_S = \frac{C_I \cdot C_{H_3O^+ X^-}}{C_{IH^+ X^-}}$$

Remplaçons dans l'équation (4) $\left(pK_{IH^+} \right)_e$ par son expression en fonction de la constante $\left(K_{IH^+} \right)_S$, de l'activité de l'eau et des coefficients de solvation:

$$H_o = \left(pK_{IH^+} \right)_S + \log \frac{C_I}{C_{IH^+}} - \log \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} - \log \left(a_{H_2O} \right)_e + \log \left(a_{H_2O} \right)_S$$

En faisant intervenir les constantes de dissociation $K_{H_3O^+ X^-}$ et $K_{IH^+ X^-}$ des paires d'ions $H_3O^+ X^-$ et $IH^+ X^-$, l'expression précédente peut se mettre sous la forme :

$$H_o = \log \frac{\left(K_{IH^+ X^-} \right)_S}{\left(K_{H_3O^+ X^-} \right)_S} - \log \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} - \log \left(a_{H_2O} \right)_e + \log \left(a_{H_2O} \right)_S - \log C_{H_3O^+ X^-}$$

Pour que cette fonction d'acidité soit indépendante du colorant choisi, on doit avoir :

$$\log \frac{(K_{IH^+X^-})_S}{(K_{H_3O^+X^-})_S} \cdot \frac{\Gamma_{IH^+}}{\Gamma_I} = \text{Cte}$$

Nous voyons d'autre part que si la concentration de l'acide est égale à 1 M, nous ne pourrions calculer $\log \Gamma_{H_3O^+}$ que si les coefficients de solvation de la base I et de l'ion IH^+ sont égaux.

On admet généralement que les constantes de dissociation de IH^+X^- et de $H_3O^+X^-$ sont assez voisines. Nous verrons cependant qu'il peut exister des différences importantes.

c) - Milieux moyennement dissociants

Dans ces milieux, la forme acide du colorant existe à la fois sous forme de paires d'ions IH^+X^- et d'ions IH^+ dont la concentration totale est :

$$\Sigma IH^+ = C_{IHX} + C_{IH^+}$$

La fonction d'acidité s'écrit :

$$H_o = (pK_{IH^+})_e + \log \frac{C_I}{\Sigma IH^+}$$

que l'on peut écrire comme précédemment :

$$H_o = (pK_{IH^+})_S + \log \frac{C_I}{\Sigma IH^+} - \log \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} - \log(a_{H_2O})_e + \log(a_{H_2O})_S$$

Exprimons cette relation en fonction des constantes de dissociation de l'acide et de la paire d'ions IH^+X^- :

$$H_o = -\log \left[C_{H_3O^+} + \frac{K_{H_3O^+X^-} \cdot C_{H_3O^+X^-}}{K_{IH^+X^-}} \right] - \log \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} - \log(a_{H_2O})_e + \log(a_{H_2O})_S^e$$

Dans le cas particulier où $K_{H_3O^+X^-} = K_{IH^+X^-}$, cette équation se simplifie :

$$H_o = -\log \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} - \log(a_{H_2O})_e + \log(a_{H_2O})_S^e - \log(C_{HX})_t$$

$(C_{HX})_t$ étant la concentration totale de l'acide.

2° - Le solvant de référence est un milieu peu dissociant

Nous allons maintenant envisager le cas où l'état de référence unique est celui dans lequel les constituants sont infiniment dilués dans un milieu peu dissociant. La fonction de Hammett s'exprimera par la relation :

$$H_o = (pK_I^{HX})_R + \log \frac{C(\text{forme basique})}{C(\text{forme acide})}$$

l'indice R représente le solvant de référence.

a) - Milieux dissociants

$$H_o = (pK_I^{HX})_R + \log \frac{C_I}{C_{IH^+}}$$

Nous avons vu précédemment que :

$$(*K_{IH^+})_S = (K_{IH^+})_S \cdot \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} \cdot \frac{1}{(a_{H_2O})_S^R} = \frac{(K_{IH^+})_R}{(a_{H_2O})_R}$$

$$(K_{IH^+})_R = (K_I^{HX})_R \cdot \frac{(K_{H_3O^+X^-})_R}{(K_{IH^+X^-})_R}$$

d'où l'on tire :

$$(K_{IH^+})_R = (K_{IH^+})_S \cdot \frac{(K_{IH^+X^-})_R}{(K_{H_3O^+X^-})_R} \cdot \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} \cdot \frac{(a_{H_2O})_R}{(a_{H_2O})_S^R}$$

Reportons cette expression dans H_o , il vient :

$$H_o = -\log C_{H_3O^+} - \log \frac{(K_{IH^+X^-})_R}{(K_{H_3O^+X^-})_R} - \log \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} - \log (a_{H_2O})_R + \log (a_{H_2O})_S^R$$

Si les constantes de dissociation de $H_3O^+X^-$ et IH^+X^- sont voisines :

$$H_o = -\log C_{H_3O^+} - \log \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} - \log (a_{H_2O})_R + \log (a_{H_2O})_S^R$$

Nous retrouvons une formule analogue à celle déterminée dans les milieux moyennement dissociants.

b) - Milieux moyennement dissociants

$$H_o = (pK_I^{HX})_R + \log \frac{C_I}{\Sigma IH^+}$$

En suivant le même raisonnement que précédemment on peut écrire :

$$H_o = (pK_{IH^+})_S + \log \frac{C_I}{\Sigma IH^+} - \log \frac{(K_{IH^+X^-})_R}{(K_{H_3O^+X^-})_R} - \log \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} - \log (a_{H_2O})_R + \log (a_{H_2O})_S^R$$

et en tenant compte des constantes de dissociation de $H_3O^+X^-$ et IH^+X^- dans le solvant S on a :

$$H_o = -\log \left[C_{H_3O^+} + \frac{(K_{H_3O^+X^-})_S}{(K_{IH^+X^-})_S} C_{H_3O^+X^-} \right] - \log \frac{(K_{IH^+X^-})_R}{(K_{H_3O^+X^-})_R} - \log \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} - \log \frac{(a_{H_2O})_R}{(a_{H_2O})_S^R}$$

Nous voyons que si les constantes de dissociation de $H_3O^+X^-$ et IH^+X^- sont égales dans tous les mélanges on pourra écrire :

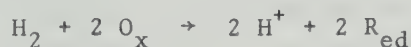
$$H_o = -\log(C_{HX})_t - \log \frac{\Gamma_I \cdot \Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{IH^+}} - \log \frac{(a_{H_2O})_R}{(a_{H_2O})_S}$$

II - METHODES UTILISANT LES COUPLES OXYDO-REDUCTEURS

La variation du potentiel normal d'un couple oxydo-réducteur dans divers solvants est due à la différence des énergies libres de solvation des espèces dans ces milieux. Elle sera d'autant plus faible que les ions seront plus grands, faiblement chargés et peu polarisables.

Pour tenter de relier entre elles les échelles de potentiel dans divers solvants, de nombreux essais ont été effectués à l'aide de couples oxydo-réducteurs choisis de façon que la variation d'enthalpie libre correspondant à l'oxydant soit égale à la variation d'enthalpie du réducteur.

Considérons la réaction d'oxydation de l'hydrogène par un oxydant monovalent :



elle s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G = - F E^0$$

E^0 étant le potentiel normal du système H^+/H_2 ; nous le prenons comme origine de tous les potentiels.

F est la Faraday.

On peut mesurer cette variation d'enthalpie libre à l'aide de la pile électrochimique suivante :



le rapport des activités de O_x et R_{ed} étant égal à l'unité.

Si nous considérons cette réaction d'oxydo-réduction dans l'eau et dans un solvant S, la variation d'enthalpie libre correspondant au transfert de cette réaction électrochimique de l'eau au solvant S sera égale à :

$$- F (E_S^0 - E_e^0) = \Delta G_{H^+} + \Delta G_{Red} - \Delta G_{Ox}$$

En effectuant une hypothèse simplificatrice nous pourrions atteindre Γ_{H^+} . En effet, si $\Delta G_{Red} = \Delta G_{Ox}$ l'expression précédente devient :

$$- F (E_S^0 - E_e^0) = \Delta G = RT \text{ Logn } \Gamma_{H^+}$$

et :

$$\log \Gamma_{H^+} = - \frac{F (E_S^0 - E_e^0)}{2,303 RT}$$

Pour qu'un tel système oxydo-réducteur réponde à ces conditions, les ions ou les molécules qui le constituent doivent posséder une énergie de solvation la plus faible possible dans tous les solvants : on peut alors négliger les interactions électrostatiques entre les divers mélanges. Ces conditions seront

sensiblement obtenues avec des molécules ou ions de grande taille, en forme de sphère, faiblement chargés et peu polarisables. Parmi les systèmes oxydo-réducteurs les plus utilisés, nous citerons celui du rubidium choisi par PLESKOV [39] et celui du ferrocène préconisé par STREHLOW [40].

Le ferrocène est constitué par un ion central Fe^{2+} placé entre deux cycles pentadiényle, de sorte qu'il est équidistant de chacun des dix atomes de carbone.

1° - Système de Strehlow

Par analogie avec la fonction H_o de Hammett, STREHLOW a défini une nouvelle fonction $R_o(H)$ en posant :

$$R_o(H) = \frac{F}{2,303 RT} (E_S^o - E_e^o)$$

E_S^o et E_e^o représentent les potentiels normaux du couple oxydo-réducteur H^+/H_2 dans le solvant S et dans l'eau, mesurés par rapport au potentiel normal du ferrocène invariable par hypothèse.

La détermination des potentiels E_S^o et E_e^o permettraient de déterminer $\log \Gamma_{\text{H}^+}$:

$$\log \Gamma_{\text{H}^+} = - R_o(H)$$

et aussi la quantité $\log \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{\text{BH}^+}}$:

$$H_o - R_o(H) = - \log \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{\text{BH}^+}}$$

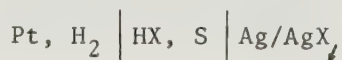
H_o étant calculée pour une concentration d'acide molaire.

Déterminant Γ_B par des mesures de solubilité, nous pourrions alors en déduire $\log \Gamma_{\text{BH}^+}$.

En fait la fonction de Hammett et la fonction $R_o(H)$ reposent toutes deux sur des hypothèses très voisines.

2° - Méthode d'Izmaïlov

IZMAÏLOV [41] évalue directement la somme des énergies de solvation des ions hydrogène et halogénure au moyen de la pile électrochimique :



La variation d'énergie libre de transfert correspondant au passage d'une molécule d'acide HX de l'eau du solvant S est donnée par la relation :

$$(\Delta G)_t = F \left[\left(E_{\text{AgX}}^o \right)_e - \left(E_{\text{AgX}}^o \right)_s \right]$$

F désignant le Faraday.

IZMAÏLOV porte ces énergies en fonction de l'inverse du rayon anionique r_{X^-} ; puis il extrapole à rayon infini ; comme l'énergie de solvation d'un ion de rayon infiniment grand tend vers 0, on peut considérer que l'ordonnée à l'origine de la courbe $(\Delta G)_t = f(1/r_{\text{X}^-})$ est égale à $(\Delta G_{\text{H}^+})_t$ énergie de transfert de l'ion H^+ :

$$(\Delta G)_t = (\Delta G_{\text{H}^+})_t + a \cdot \frac{1}{r_{\text{X}^-}}$$

On peut ensuite évaluer $\log \Gamma_{\text{H}^+}$ à partir de la relation :

$$(\Delta G_{\text{H}^+})_t = RT \text{ Logn } \Gamma_{\text{H}^+}$$

R étant la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Chapitre III

ETUDE DU POUVOIR DISSOCIANT DES MELANGES

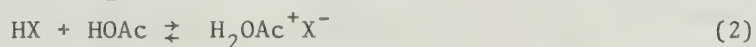
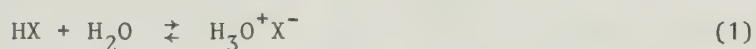
Dans l'acide acétique, solvant de faible constante diélectrique ($\epsilon = 6,2$) [13], les espèces chimiques existent essentiellement sous forme de paires d'ions et de molécules : la dissociation ionique y est pratiquement négligeable. L'addition d'eau qui possède une constante diélectrique élevée ($\epsilon = 78,4$) [13] permet de réaliser successivement des milieux peu dissociants, moyennement dissociants et dissociants.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier le pouvoir dissociant des différents mélanges eau-acide acétique ; dans ce but nous envisagerons successivement la détermination des produits ioniques et de quelques constantes de dissociation d'acide.

1° - Action de l'eau sur les acides

Une étude préliminaire nous a permis de mettre en évidence les principales espèces chimiques pouvant exister dans les mélanges eau-acide acétique - acide HX.

Considérons la réaction d'un acide HX dans les mélanges ; deux équilibres peuvent se produire :



résultant soit de la solvatation par une molécule d'eau, soit de la solvatation par une molécule d'acide acétique. L'équilibre (1) peut être caractérisé par la constante d'ionisation :

$$K_i^{\text{HX}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{HX}}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-}} \quad (3)$$

Nous nous proposons de calculer le rapport $a_{\text{HX}}/a_{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-}$ en fonction de la teneur en eau des mélanges. Nous négligerons pour le moment la dissociation ionique des paires d'ions, les teneurs en eau utilisées pour cette étude étant faibles.

Désignons respectivement par $\left[\text{C}_{\text{HX}} \right]_t$ et $\left[\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} \right]_t$ les concentrations totales en acide HX et en eau. Nous pouvons écrire :

$$(C_{HX})_t = C_{HX} + C_{H_3O^+X^-} \quad (4)$$

$$(C_{H_2O})_t = C_{H_2O} + C_{H_3O^+X^-} \quad (5)$$

En combinant les équations (3), (4) et (5) on peut exprimer les concentrations C_{H_2O} et C_{HX} en fonction de la constante K_i^{HX} et des concentrations initiales en eau et en acide. On obtient deux équations du second degré dont les racines positives sont respectivement données par les expressions :

$$C_{H_2O} = \frac{[(C_{H_2O})_t - (C_{HX})_t - K_i^{HX}] + \sqrt{[(C_{H_2O})_t - (C_{HX})_t - K_i^{HX}]^2 + 4K_i^{HX}(C_{H_2O})_t}}{2}$$

$$C_{HX} = \frac{-[(C_{H_2O})_t - (C_{HX})_t + K_i^{HX}] + \sqrt{[(C_{H_2O})_t - (C_{HX})_t + K_i^{HX}]^2 + 4K_i^{HX} \cdot (C_{HX})_t}}{2}$$

Connaissant $(C_{HX})_t$, $(C_{H_2O})_t$ et K_i^{HX} (valeur déterminée pour de faibles concentrations d'eau) nous pouvons calculer les concentrations de HX et de $H_3O^+X^-$ à l'équilibre. Les résultats expérimentaux obtenus avec l'acide perchlorique sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1

$(C_{H_2O})_t$	0,55 M	1,1 M	2,75 M
$(C_{HClO_4})_t$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
$C_{H_3O^+ClO_4^-}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
C_{HClO_4}	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$
r	19	39	46

Ces valeurs nous montrent que le rapport $r = C_{H_3O^+ClO_4^-} / C_{HClO_4}$ est d'autant plus grand que la concentration en eau augmente et que pour une concentration d'eau voisine de 2,75 M/l ce rapport est égal à 46. Dans ce cas, et a fortiori pour des concentrations en eau plus importantes, nous pouvons négliger la concentration des espèces $HClO_4$ devant celle de $H_3O^+ClO_4^-$ et considérer que l'acide perchlorique est entièrement ionisé en $H_3O^+ClO_4^-$.

Ainsi dans l'acide acétique en présence d'eau, les acides les plus forts seront transformés en $H_3O^+X^-$ puis en ions H_3O^+ lorsque la constante diélectrique du mélange sera suffisamment élevée pour dissocier les paires d'ions.

- Etude du système H^+/H_2

Des mesures potentiométriques à l'électrode à hydrogène ont déjà été réalisées dans l'acide acétique anhydre [42], [43], [44], [45] et dans quelques mélanges eau-acide acétique [46].

Nous avons vérifié la rapidité du système H^+/H_2 en traçant les courbes voltampérométriques à une électrode de platine platiné. L'examen des courbes intensité-potentiel (figure 1), montre que les acides sont réduits à une électrode de platine platiné. Nous avons opéré en présence d'un électrolyte indifférent : le perchlorate de sodium à la concentration 10^{-1} M/l.

L'addition d'hydrogène au solvant et aux solutions d'acides se traduit par l'apparition d'un potentiel à courant nul très bien défini, correspondant à un courant d'échange important, et par une barrière d'oxydation située à un potentiel correspondant à la réduction de l'acide (figure 2). Le système électrochimique H^+/H_2 est extrêmement rapide. Les potentiels d'équilibre se déplacent vers les potentiels plus positifs lorsque la concentration de l'acide augmente.

L'oxydation de l'hydrogène donne lieu à une vague électrochimique lorsque sa concentration est faible dans les mélanges. Le courant limite de diffusion augmente très rapidement avec la teneur en hydrogène.

Il faut remarquer que même dans les mélanges à 4,7 % - 9,4 % et 18,7 % d'eau, le potentiel d'équilibre pris par une électrode de platine plongeant dans le solvant pur saturé d'hydrogène est stable et reproductible à ± 1 mV. Ceci laisse supposer une activité en ions H^+ parfaitement définie.

- Etude potentiométrique des acides HX dans les mélanges

En vue de déterminer le mode de dissociation des acides HX nous avons étudié l'influence de la concentration en acide sur la mesure du potentiel à courant nul pris par l'électrode à hydrogène. L'étude de la variation du potentiel en fonction du logarithme de la concentration totale en acide nous renseignera sur l'importance de la dissociation.

Nous avons choisi pour cette étude la pile suivante :



comportant une jonction liquide entre l'électrode de référence et la solution. Nous négligerons pour le moment le potentiel dû à cette jonction.

- Etude théorique des courbes $E = f(\log C)$

Le potentiel d'équilibre pris par l'électrode à hydrogène plongeant dans une solution d'acide est relié à l'activité des ions H^+ par la relation de Nernst :

$$E = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \text{Logn } a_{H^+}$$

$$E = E_{H_2}^{'0} + \frac{RT}{F} \text{Logn } C_{H^+}$$

$E_{H_2}^0$ étant le potentiel normal apparent du système H^+/H_2 .

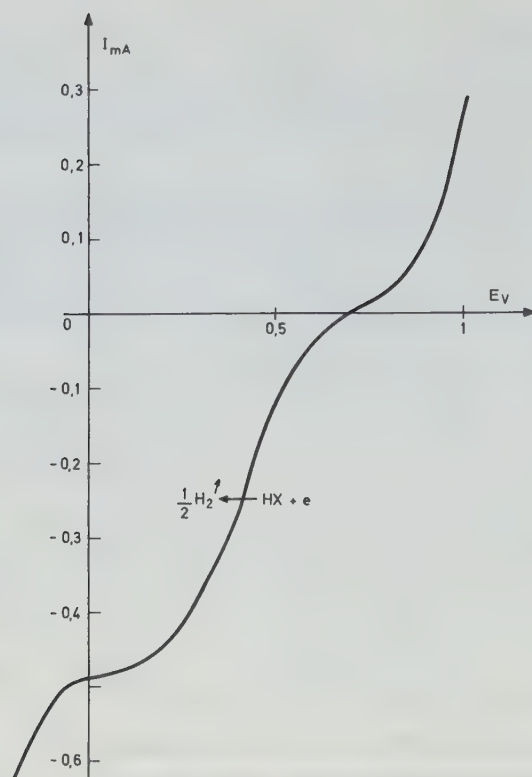


Figure 1 - Courbe de réduction de l'acide perchlorique dans le mélange à 89 % H_2O , sur une électrode de platine platiné

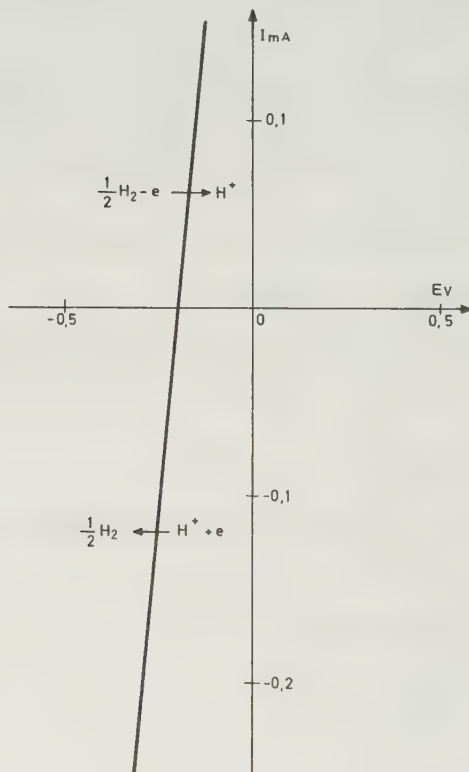


Figure 2 - Système H^+/H_2 sur électrode de platine platiné dans le mélange contenant 9,4 % d'eau

Nous allons exprimer la concentration des ions H^+ en fonction de celle de l'acide HX , du produit ionique du mélange K'_i et de la constante de dissociation de l'acide K_{HX} .

Un acide HX se dissocie selon l'équilibre :



caractérisé par la constante thermodynamique :

$$K_{HX} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{X^-}}{a_{HX}}$$

ou en utilisant la constante conditionnelle K'_{HX} :

$$K'_{HX} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{X^-}}{C_{HX}} \quad (6)$$

Le produit ionique apparent du solvant s'écrit :

$$K'_i = C_{H^+} \cdot C_{AcO^-} \quad (7)$$

En milieu acide, nous pouvons négliger la concentration des ions HO^- devant celle des ions X^- et AcO^- . Dans ce cas la loi d'électroneutralité pour une solution d'acide HX dans le mélange $H_2O-HOAc$ s'écrit :

$$C_{H^+} = C_{X^-} + C_{AcO^-} \quad (8)$$

D'autre part la concentration totale C de l'acide est égale à

$$C = C_{HX} + C_{X^-} \quad (9)$$

et en tenant compte de (6), (7) et (8) :

$$C = \left(C_{H^+} - \frac{K'_i}{C_{H^+}} \right) \left(1 + \frac{C_{H^+}}{K'_{HX}} \right) \quad (10)$$

Dans certains cas particuliers la concentration des ions H^+ est une fonction plus simple de la concentration totale en acide.

a) - Lorsque $C \rightarrow 0$

Pour des concentrations d'acide très faibles, la concentration des ions acétate est grande devant celle des ions X^- et on peut écrire en première approximation :

$$C_{H^+} \approx C_{AcO^-}$$

l'équation (7) donne alors :

$$C_{H^+} = \sqrt{K'_i}$$

La concentration des ions H^+ étant constante, le potentiel de l'électrode est alors indépendant de C .

b) - Lorsque C est très grand

Une seconde approximation consiste à négliger la concentration des ions acétate devant celle des ions X^- , ce qui se produit pour des concentrations d'acide importantes devant celle des ions du solvant. On a alors :

$$C_{H^+} = C_{X^-}$$

et

$$C_{H^+} = \frac{C \cdot K'_{HX}}{K'_{HX} + C_{H^+}}$$

On peut envisager deux cas selon la dissociation de l'acide :

- Si la dissociation est très faible, l'acide HX existe principalement sous forme de paires d'ions et on peut écrire :

$$C \approx C_{HX}$$

d'où

$$C_{H^+} = \sqrt{K'_{HX} \cdot C}$$

- Si la dissociation ionique est pratiquement totale, on peut négliger la concentration de l'espèce HX devant celle des ions X^- et par conséquent écrire :

$$C_{H^+} = C$$

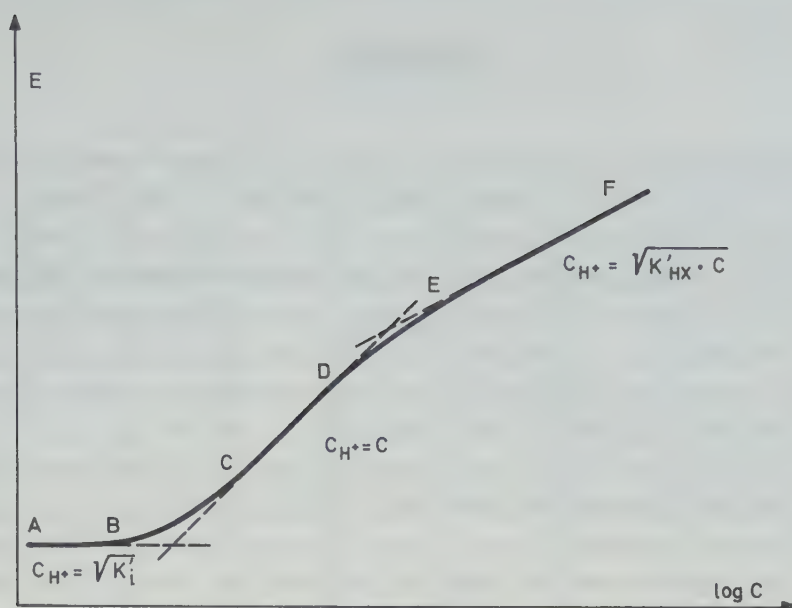
Lorsque ces approximations sont valables, les potentiels pris par l'électrode à hydrogène sont respectivement donnés par les expressions suivantes :

$$E_1 = E_{H_2}^{'0} + \frac{RT}{F} \text{Logn } \sqrt{K'_i} \quad (11)$$

$$E_2 = E_{H_2}^{'0} + \frac{RT}{2F} \text{Logn } K'_{HX} + \frac{RT}{2F} \text{Logn } C \quad (12)$$

$$E_3 = E_{H_2}^{'0} + \frac{RT}{F} \text{Logn } C \quad (13)$$

On ne pourra appliquer ces équations que s'il n'existe pas plus de deux espèces chimiques prédominantes. Dans le cas contraire, il faut tenir compte de l'équation générale pour effectuer les calculs. Ces relations nous permettent d'établir un diagramme théorique $E = f(\log C)$ et de le comparer aux courbes expérimentales.



Nous observons trois portions linéaires AB, CD et EF correspondant respectivement aux équations (11), (13) et (12) et de pentes respectives 0, 0,060 V et 0,030 V par unité de logarithme.

La présence en solution de trois espèces prédominantes est mise en évidence par les portions non linéaires. Ainsi la portion de courbe BC s'explique par la présence en solution des trois espèces H^+ , X^- et AcO^- et DE par celle de H^+ , X^- et HX.

Ces courbes $E = f(\log C)$ peuvent donc nous renseigner sur l'importance de la dissociation des acides.

- Résultats expérimentaux

Nous avons étudié de cette façon la dissociation des acides perchlorique et chlorhydrique dans les mélanges eau-acide acétique contenant de 1 % à 100 % d'eau. Les valeurs expérimentales sont rassemblées dans les tableaux 2 et 3.

a) - Etude de l'acide perchlorique

Tableau 2

% H ₂ O	1	2	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89	95
C _{HClO₄} =0	-0,183		-0,1895	-0,197	-0,229	-0,268	-0,296	-0,322	-0,341	-0,355
10 ⁻⁵		-0,205		"	"		"	"	"	"
2.10 ⁻⁵	-0,169	-0,200	-0,185	"	"		"	"	"	"
4.10 ⁻⁵	-0,161	-0,190	-0,1795	-0,195	"		"	"	"	"
8.10 ⁻⁵	-0,116	-0,174	-0,170	-0,195	"		"	"	"	"
2.10 ⁻⁴	-0,048	-0,101	-0,151	-0,191	-0,228		"	-0,322	"	-0,354
4.10 ⁻⁴	-0,0365	-0,077	-0,135	-0,185			-0,296		"	-0,353
8.10 ⁻⁴	-0,0255	-0,066	-0,1205	-0,175	-0,223		-0,295	-0,321	-0,340	-0,352
2.10 ⁻³	-0,009	-0,051	-0,1035	-0,158	-0,216	-0,263	-0,293	-0,319	-0,337	-0,347
4.10 ⁻³	0,001	-0,039	-0,092	-0,144	-0,206	-0,258	-0,283	-0,316	-0,333	-0,340
8.10 ⁻³	0,013	-0,028	-0,081	-0,130	-0,193	-0,252	-0,268	-0,310	-0,323	-0,330
2.10 ⁻²	0,028	-0,014	-0,065	-0,113	-0,175	-0,235	-0,253	-0,294	-0,304	-0,3075
4.10 ⁻²	0,040	-0,001	-0,052	-0,100	-0,161	-0,219	-0,237	-0,277	-0,286	-0,2885
8.10 ⁻²	0,054	0,014	-0,038		-0,146	-0,202	-0,215	-0,260	-0,267	-0,269
2.10 ⁻¹	0,081					-0,181			-0,239	

b) - Etude de l'acide chlorhydrique

Tableau 3

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89	95
C _{HCl} = 0	-0,192	-0,197	-0,229	-0,268	-0,296	-0,322	-0,341	-0,355
4,64.10 ⁻⁵	-0,191	-0,196	-0,229	-0,268	-0,296	-0,322	-0,341	-0,355
9,28.10 ⁻⁵	-0,182	-0,194	-0,229	-0,268	-0,296	-0,322	-0,341	-0,355
2,32.10 ⁻⁴	-0,167	-0,1915	-0,2275	-0,268	-0,296	-0,322	-0,341	-0,355
4,64.10 ⁻⁴	-0,149	-0,187	-0,226	-0,266	-0,296	-0,322	-0,341	-0,355
9,28.10 ⁻⁴	-0,133	-0,1785	-0,224	-0,265	-0,294	-0,322	-0,341	-0,355
2,32.10 ⁻³	-0,114	-0,158	-0,218	-0,262	-0,292	-0,3205	-0,339	-0,352
4,64.10 ⁻³	-0,103	-0,146	-0,210	-0,258	-0,290	-0,318	-0,334	-0,346
9,28.10 ⁻³	-0,093	-0,134	-0,197	-0,2515	-0,284	-0,312	-0,304	-0,328
2,36.10 ⁻²	-0,078	-0,118	-0,1745	-0,233	-0,266	-0,290	-0,300	-0,306
4,72.10 ⁻²	-0,068	-0,105	-0,1615	-0,218	-0,250	-0,272	-0,282	-0,288
9,44.10 ⁻²		-0,093	-0,147	-0,202	-0,233	-0,254	-0,264	-0,269
2,32.10 ⁻¹					-0,210	-0,229		

c) - Discussion des résultats

Les courbes expérimentales (figures 3 et 4) possèdent bien l'allure générale de la courbe théorique mais les différentes zones caractéristiques de la dissociation de l'acide sont nettement moins marquées ou même confondues en une seule droite de pente comprise entre 0,030 et 0,060 volt par unité de logarithme. Nous avons rassemblé dans le tableau 4 la pente des droites $E = f(\log C_{HX})$ pour différentes concentrations d'acide et nous en tirons les conclusions suivantes :

Pour les milieux considérés généralement comme dissociants ($\epsilon > 40$) c'est-à-dire de 40 % à 100 % d'eau, la pente des droites est voisine de 0,060 volt par unité de logarithme, ce qui montre que ces deux acides sont entièrement dissociés dans ces milieux, pour des concentrations inférieures à $2 \cdot 10^{-2}$ M/l (tableau 4).

Tableau 4

% H ₂ O	C _{HClO₄}	C _{HCl}	Pente E=f(log C _{HClO₄})	Pente E=f(log C _{HCl})
0,06 %	$2 \cdot 10^{-4} < C < 2 \cdot 10^{-3}$		0,050	
	$8 \cdot 10^{-3} < C < 8 \cdot 10^{-2}$		0,030	
1 %	$2 \cdot 10^{-4} < C < 8 \cdot 10^{-2}$		0,038	
2 %	$4 \cdot 10^{-4} < C < 8 \cdot 10^{-2}$		0,038	
4,7 %	$10^{-4} < C < 10^{-3}$	$10^{-4} < C < 10^{-3}$	0,054	0,056
	$10^{-3} < C < 8 \cdot 10^{-2}$	$10^{-3} < C < 10^{-1}$	0,040	0,035
9,4 %	$10^{-3} < C < 8 \cdot 10^{-2}$	$10^{-3} < C < 2 \cdot 10^{-3}$		0,051
		$2 \cdot 10^{-3} < C < 6 \cdot 10^{-2}$	0,044	0,042
18,7 %	$4 \cdot 10^{-3} < C < 8 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2} < C < 2 \cdot 10^{-2}$		0,056
		$2 \cdot 10^{-2} < C < 10^{-1}$	0,047	0,045
37,5 %	$2 \cdot 10^{-2} < C < 8 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2} < C < 10^{-1}$	0,055	0,052
57,3	$2 \cdot 10^{-2} < C < 8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2} < C < 10^{-1}$	0,056	0,057
78,2 %	$2 \cdot 10^{-2} < C < 8 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2} < C < 10^{-1}$	0,057	0,060
89 %	$2 \cdot 10^{-2} < C < 8 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2} < C < 10^{-1}$	0,060	0,059
95 %	$2 \cdot 10^{-2} < C < 8 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2} < C < 10^{-1}$	0,062	0,058

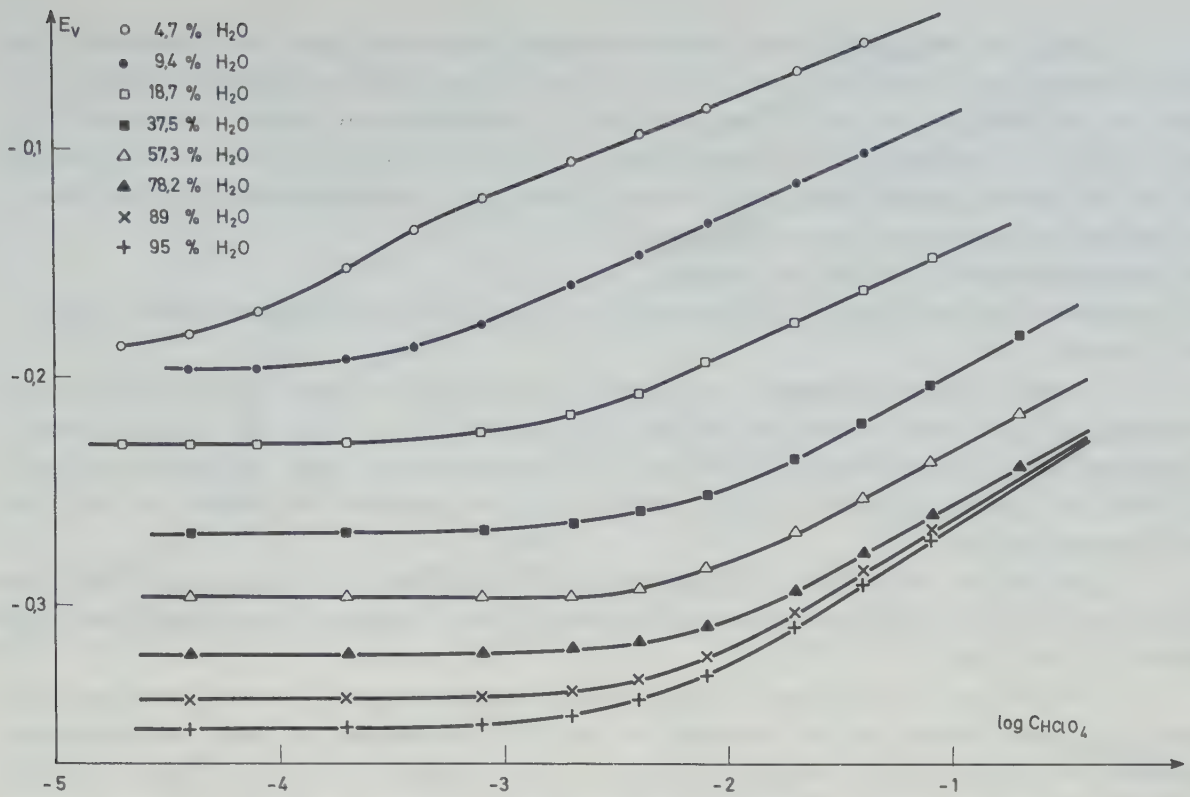


Figure 3 - Variation du potentiel en fonction de la concentration d'acide perchlorique

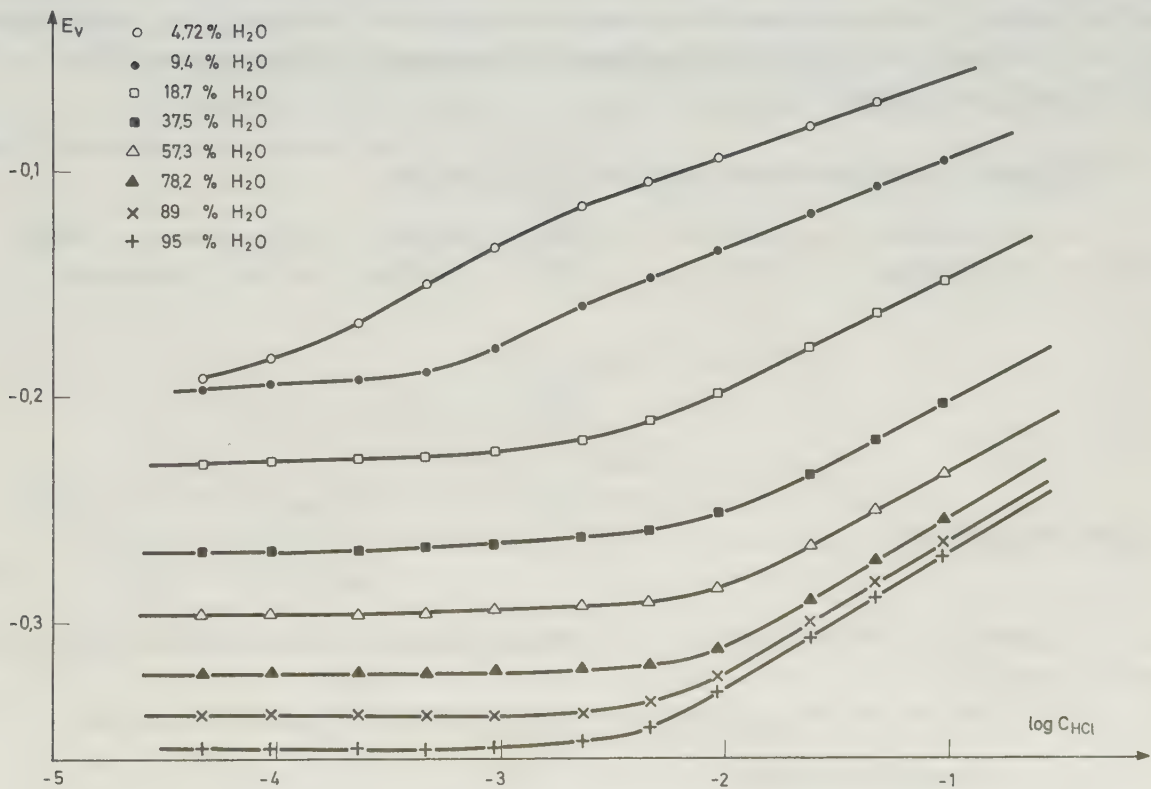


Figure 4 - Variation du potentiel en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique

Dans les mélanges plus riches en acide acétique, pour une concentration d'acide donnée (de l'ordre de 10^{-2} M/l), la pente des droites diminue lorsque la teneur en eau décroît, ce qui s'explique par l'apparition de paires d'ions H^+X^- . D'autre part, la dissociation augmente avec la dilution et la pente se rapproche alors de la valeur théorique 0,059, valeur qui ne peut être atteinte que si les deux conditions suivantes sont réalisées :

- la dissociation de l'acide est totale,
- la concentration des ions H^+ provenant du solvant est négligeable devant celle de l'acide.

Ainsi peut-on affirmer que la dissociation des acides perchlorique et chlorhydrique est totale dans les mélanges contenant de 4,7 % à 95 % d'eau pour des concentrations inférieures à 10^{-4} M/l. Ce résultat est très important car en utilisant des concentrations d'acide très faibles on pourra considérer ces milieux comme dissociants.

Une autre constatation s'impose : la dissociation ionique n'est négligeable que dans l'acide acétique contenant 0,06 % d'eau, pour des concentrations supérieures à 2.10^{-3} M/l.

Enfin dans les milieux à faible pourcentage d'eau (1 % et 2 % d'eau) les courbes représentatives de la fonction $E=f(\log C)$ présentent un saut de potentiel important pour les faibles concentrations d'acide (figure 5), ce qui peut s'expliquer de la façon suivante : dans les mélanges où la teneur en eau est supérieure à 4,7 % la solvation des espèces est due essentiellement à l'eau ; dans les mélanges à faible pourcentage d'eau la solvation par l'acide acétique ne doit plus être négligeable et les ions H^+ peuvent exister en solution à la fois sous forme de H_3O^+ et H_2OAc^+ . Nous passons ainsi progressivement du système électrochimique H_3O^+/H_2 au système H_2OAc^+/H_2 et ce changement s'accompagne d'une variation du potentiel normal du système H^+/H_2 .

- Détermination des produits ioniques des mélanges

La détermination graphique du produit ionique K_i est possible à partir des courbes précédentes : en effet les courbes représentatives des fonctions :

$$E = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \text{Logn } \sqrt{K_i}$$

et

$$E = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \text{Logn } C$$

se coupent pour :

$$\sqrt{K_i} = C$$

Cependant cette méthode est peu précise et nous avons préféré déterminer pK_i par le calcul.

Nous étudierons deux cas selon que le milieu est dissociant ou non.

A - Milieux dissociants

Deux méthodes potentiométriques ont été utilisées pour déterminer les produits ioniques des mélanges.

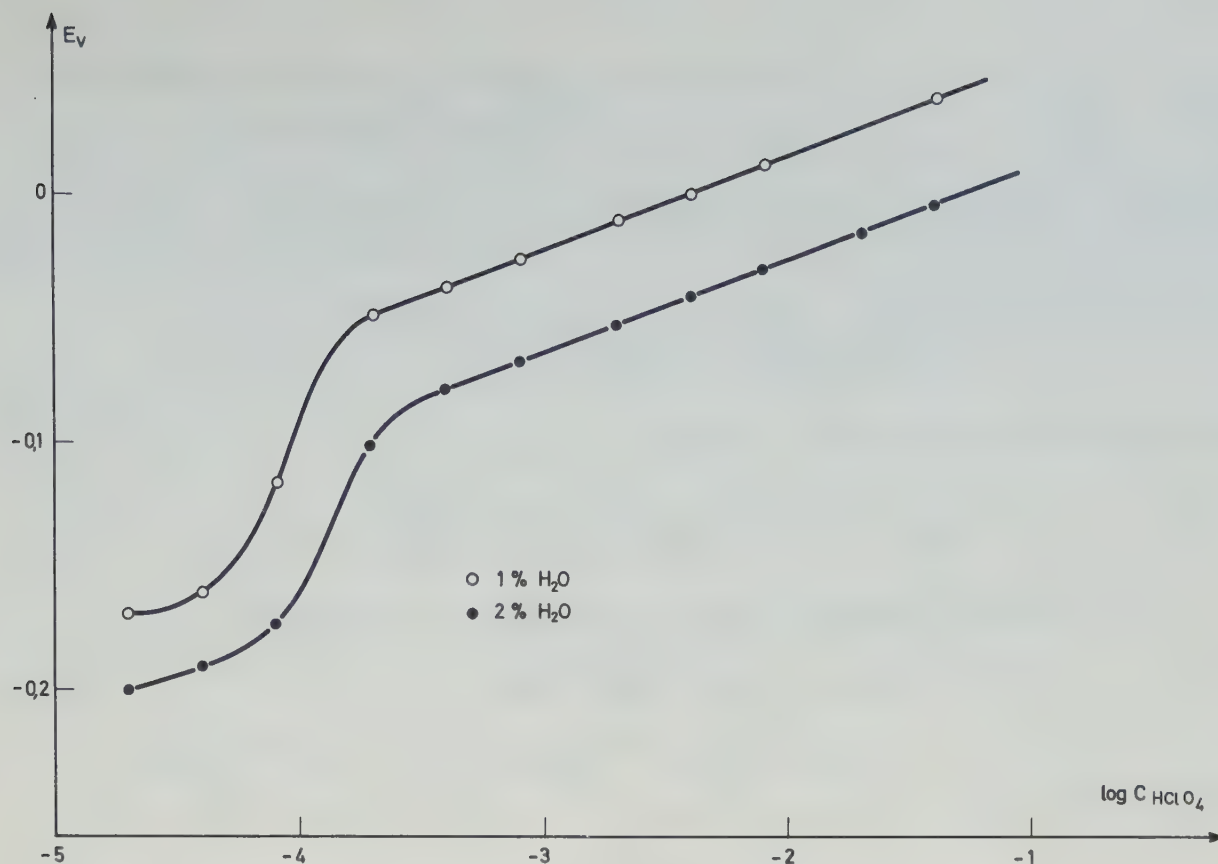


Figure 5 - Variation du potentiel en fonction de la concentration d'acide perchlorique

1° - Utilisation de pile sans jonction liquide

Le potentiel pris par une électrode à hydrogène plongeant dans une solution d'ions H_3O^+ est donné par la relation :

$$E = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \text{Logn} \frac{a_{H_3O^+}^2}{a_{H_2}}$$

ou

$$E = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \text{Logn} \frac{a_{H_3O^+}^2}{P_{H_2}}$$

P_{H_2} étant la pression partielle de l'hydrogène dans le mélange.

Elle est égale à la différence entre la pression atmosphérique et la tension de vapeur du mélange :

$$P_{H_2} = P_{atm} - P_S$$

D'où :

$$E = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \text{Logn} a_{H_3O^+} - \frac{RT}{2F} \text{Logn} P_{H_2}$$

Nous choisissons comme référence le potentiel d'une solution normale en

ions H_3O^+ ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}=1$) et sous une pression d'hydrogène égale à une atmosphère. Nous avons tenu compte des variations de P_{H_2} selon la pression atmosphérique et nous avons effectué les corrections nécessaires pour calculer $E_{\text{H}_2}^0$ sous une atmosphère. Dans nos mélanges ces corrections se sont révélées très faibles, de l'ordre de 0,5 mV sur le potentiel.

Considérons la pile suivante sans jonction liquide :



dont le potentiel s'exprime par la relation :

$$E_1 = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \text{Logn } C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \text{Logn } \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (14)$$

On définit le produit ionique des mélanges par la relation :

$$K_i = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{AcO}^-} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{AcO}^-} \quad (15)$$

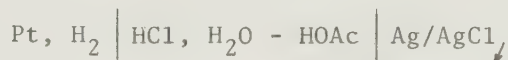
Si on remplace dans l'équation (14) $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ par son expression tirée de (15), il vient :

$$E_I = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \text{Logn } \left(\frac{K_i}{C_{\text{Cl}^-}} \right)^{1/2} \cdot C_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \text{Logn } \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$$

On suppose que la dissociation du chlorure de sodium est totale, ce qui paraît vraisemblable dans les milieux considérés ($\epsilon > 40$). On peut donc écrire :

$$E_I = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \text{Logn } \left(\frac{K_i}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{AcO}^-}} \right)^{1/2} \cdot C_{\text{NaCl}} - \frac{RT}{F} \text{Logn } \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$$

Considérons d'autre part la pile suivante, également sans jonction liquide :



dont le potentiel s'écrit :

$$E_{II} = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \text{Logn } C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{HCl}} - \frac{RT}{F} \text{Logn } \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$$

Nous utilisons des concentrations égales pour NaCl et HCl ; de cette façon la force ionique est la même dans les deux cellules et on peut, en première approximation, considérer que les coefficients d'activité des ions H_3O^+ et Cl^- des solutions de NaCl sont très voisins des coefficients d'activité $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et γ_{Cl^-} dans les solutions d'acide chlorhydrique.

En retranchant membre à membre les expressions E_1 et E_{II} on obtient :

$$E_I - E_{II} = \frac{RT}{F} \text{Logn} \frac{C_{H_3O^+}}{\sqrt{K_i}} (\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{AcO^-})^{1/2} \quad (16)$$

En se plaçant dans la zone où l'influence du solvant n'est pas négligeable ($C_{HCl} = 2 \cdot 10^{-2} M$) on peut écrire :

$$C_{H_3O^+} = C_{Cl^-} + C_{AcO^-} = C + \frac{K_i}{C_{H_3O^+} \cdot \gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{AcO^-}}$$

D'où l'on tire :

$$C_{H_3O^+} = \frac{C + \sqrt{C^2 + \frac{4 K_i}{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{AcO^-}}}}{2}$$

Reportons cette valeur dans l'équation (17), il vient :

$$E_I - E_{II} = \frac{RT}{F} \text{Logn} \frac{C + \sqrt{C^2 + \frac{4 K_i}{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{AcO^-}}}}{2 \sqrt{\frac{K_i}{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{AcO^-}}}}$$

Posons : $E_I - E_{II} = \frac{RT}{F} \text{Logn} x$

à 25°C on a :

$$\log x = \frac{E_{II} - E_I}{0,059}$$

et $K_i = \left(\frac{x C}{x^2 - 1} \right)^2 \cdot \gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{AcO^-}$

Connaissant E_I et E_{II} ainsi que la concentration C on peut calculer le produit ionique apparent K'_i :

$$K'_i = \left(\frac{x C}{x^2 - 1} \right)^2$$

En étudiant les variations de K'_i en fonction de la racine carrée de la force ionique I et en extrapolant la courbe obtenue jusqu'à la force ionique du solvant on obtient K_i puisque par définition les coefficients d'activité de Debye et Hückel tendent vers l'unité en solution infiniment diluée dans le solvant considéré. Remarquons toutefois que la constante K_i obtenue est différente de la constante thermodynamique K_i^0 à force ionique nulle.

- Résultats expérimentaux

Pour chaque concentration de soluté nous avons effectué trois mesures de potentiel et dans les tableaux 5 nous avons fait figurer la valeur moyenne

obtenue. La précision sur les produits ioniques peut être estimée à $\pm 0,05$ unité de pK_i .

La force ionique du solvant I_S a été évaluée à partir de la valeur pK'_i calculée en utilisant la concentration du soluté la plus faible. Dans ce cas l'erreur sur I_S doit être négligeable.

La figure 6 représente la variation de pK'_i en fonction de la racine carrée de la force ionique.

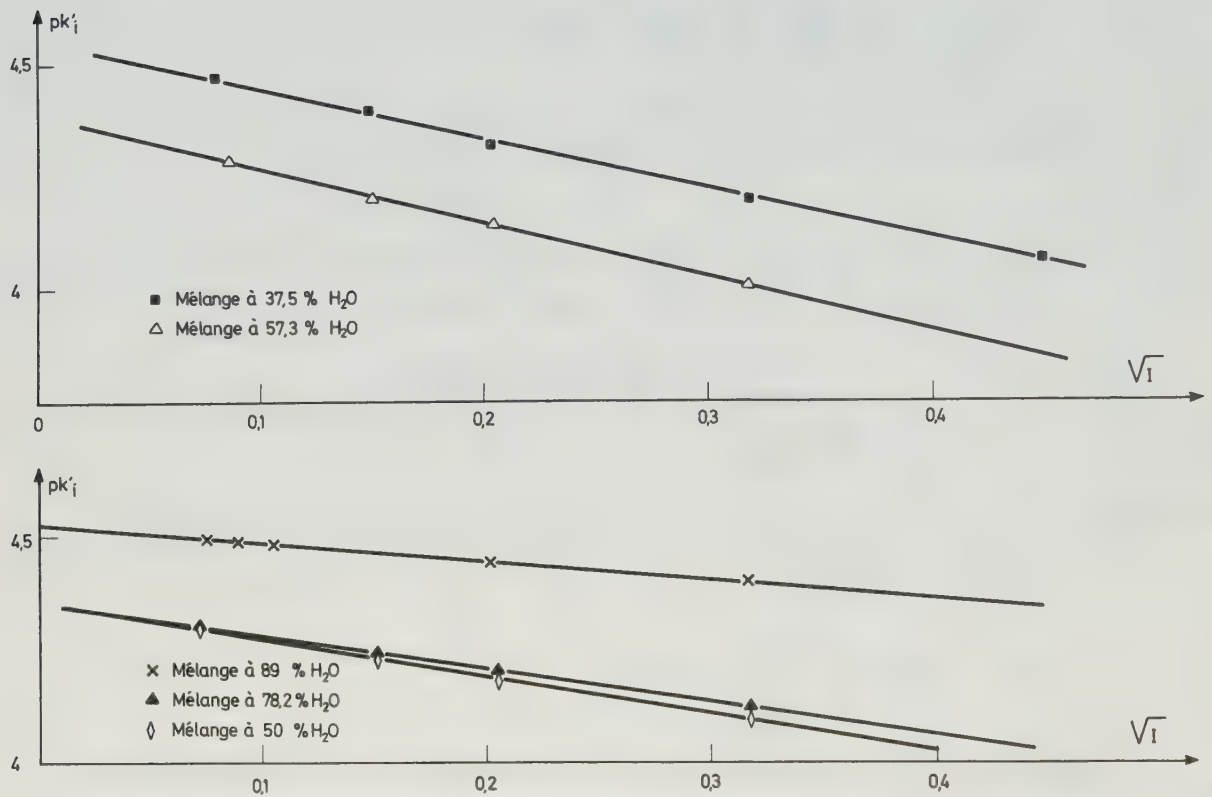


Figure 6 - Variation de pK'_i avec la racine carrée de la force ionique

Tableaux 5

- Mélange à 89 % d'eau

C	ΔE_{mV}	x^2	x	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$4 \cdot 10^{-3}$	9	2,016	1,42	$5,68 \cdot 10^{-3}$	4,49	0,090
$8 \cdot 10^{-3}$	17	3,65	1,91	$1,53 \cdot 10^{-2}$	4,48	0,105
$4 \cdot 10^{-2}$	49	45,83	6,77	$2,71 \cdot 10^{-2}$	4,44	0,202
10^{-1}	71	251,54	15,86	1,586	4,40	0,316
$4 \cdot 10^{-1}$	104	3 136	56	22,4	4,29	0,63

- Mélange à 78,2 % d'eau

C	ΔE_{mV}	x^2	x	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-2}$	28	8,84	2,98	$5,96 \cdot 10^{-2}$	4,24	0,152
$4 \cdot 10^{-2}$	42,5	27,35	5,23	$2,09 \cdot 10^{-1}$	4,20	0,204
10^{-1}	63	135	11,62	1,162	4,12	0,318

- Mélange à 57,3 % d'eau

C	ΔE_{mV}	x^2	x	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-2}$	27,5	8,53	2,92	$5,84 \cdot 10^{-2}$	4,20	0,150
$4 \cdot 10^{-2}$	40,5	23,6	4,86	$1,94 \cdot 10^{-1}$	4,15	0,204
10^{-1}	60	108,6	10,42	1,042	4,02	0,318

- Mélange à 50 % d'eau

C	ΔE_{mV}	x^2	x	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-2}$	28	8,83	2,97	$5,94 \cdot 10^{-2}$	4,25	0,150
$4 \cdot 10^{-2}$	42	26,3	5,13	$2,65 \cdot 10^{-1}$	4,18	0,204
10^{-1}	62,5	129,96	11,4	$11,4 \cdot 10^{-1}$	4,10	0,318
$2 \cdot 10^{-1}$	77,5	417,38	20,43	4,086	4,02	0,448

- Mélange à 37,5 % d'eau

C	ΔE_{mV}	x^2	x	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-2}$	32	3,46	11,97	$6,92 \cdot 10^{-2}$	4,40	0,148
$4 \cdot 10^{-2}$	45,5	5,93	35,16	$23,7 \cdot 10^{-2}$	4,32	0,203
10^{-1}	65,5	12,75	162,56	1,275	4,20	0,318
$2 \cdot 10^{-1}$	79	21,77	473,9	4,354	4,07	0,448

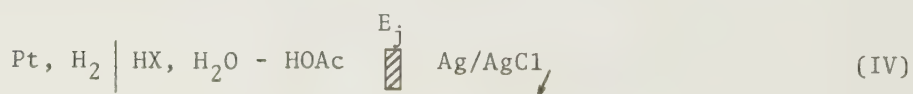
Nous avons rassemblé dans le tableau 6 les valeurs de pK_i en fonction du pourcentage d'eau.

Tableau 6

% H ₂ O	89	78,2	57,3	50	37,5
pK_i	4,50	4,30	4,28	4,30	4,47

2° - Utilisation de piles à jonction liquide

Une seconde méthode de détermination des produits ioniques consiste à utiliser des piles comprenant une jonction liquide :



Dans ce cas, l'électrode de référence est séparée de la solution par un verre fritté de faible porosité : elle est constituée par une électrode d'argent-chlorure d'argent plongeant dans le solvant étudié saturé de chlorure de sodium. On utilise la même référence pour les piles (III) et (IV). Nous admettrons que les potentiels de jonction liquide dans les cellules (III) et (IV) sont sensiblement égaux ; cela est d'autant plus vrai que les concentrations d'acide utilisées sont faibles.

Les potentiels pris par l'électrode à hydrogène dans les deux cellules sont respectivement donnés par les relations :

$$E_3 = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \text{Logn} \left(a_{H_3O^+} \right)_3 = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \text{Logn} \left(C_{H_3O^+} \right)_3 + \frac{RT}{F} \text{Logn} \left(\gamma_{H_3O^+} \right)_3$$

$$E_4 = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \text{Logn} \left(a_{H_3O^+} \right)_4 = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \text{Logn} \left(C_{H_3O^+} \right)_4 + \frac{RT}{F} \text{Logn} \left(\gamma_{H_3O^+} \right)_4$$

En combinant ces deux équations et en utilisant les logarithmes décimaux, on peut écrire :

$$\frac{(E_4 - E_3)F}{2,3 RT} = \log \frac{\left(C_{H_3O^+} \right)_4 \cdot \left(\gamma_{H_3O^+} \right)_4}{\left(C_{H_3O^+} \right)_3 \cdot \left(\gamma_{H_3O^+} \right)_3} = \log x \quad (17)$$

Les indices 3 et 4 sont relatifs aux cellules III et IV.

On a vu précédemment que :

$$\left(C_{H_3O^+} \right)_3 = \frac{K_i}{\left(\gamma_{H_3O^+} \right)_3 \left(\gamma_{AcO^-} \right)_3} \quad \left(C_{H_3O^+} \right)_4 = \frac{C + \sqrt{C^2 + \frac{4 K_i}{\left(\gamma_{H_3O^+} \right)_4 \left(\gamma_{AcO^-} \right)_4}}}{2}$$

En remplaçant $\left(C_{H_3O^+} \right)_3$ et $\left(C_{H_3O^+} \right)_4$ par ces expressions, l'équation (17) s'écrit :

$$x = \frac{\left(\gamma_{H_3O^+} \right)_4}{\left(\gamma_{H_3O^+} \right)_3} \cdot \frac{C}{2} \sqrt{\frac{\left(\gamma_{H_3O^+} \right)_3 \left(\gamma_{AcO^-} \right)_3}{K_i} + \frac{\left(\gamma_{H_3O^+} \right)_4}{\left(\gamma_{H_3O^+} \right)_3}} \\ \sqrt{C^2 \frac{\left(\gamma_{H_3O^+} \right)_3 \left(\gamma_{AcO^-} \right)_3}{4 K_i} + \frac{\left(\gamma_{H_3O^+} \right)_3 \left(\gamma_{AcO^-} \right)_3}{\left(\gamma_{H_3O^+} \right)_4 \left(\gamma_{AcO^-} \right)_4}}$$

La résolution de cette équation aboutit au résultat suivant :

$$K_i = \left(\frac{x \cdot C}{x^2 - \frac{(\gamma_{H_3O^+})_4 (\gamma_{AcO^-})_3}{(\gamma_{H_3O^+})_3 (\gamma_{AcO^-})_4}} \right)^2 \left(\frac{(\gamma_{H_3O^+})_4}{(\gamma_{H_3O^+})_3} \right)^2 (\gamma_{H_3O^+})_3 (\gamma_{AcO^-})_3$$

Nous pouvons supposer, en première approximation, qu'en solution diluée d'acide le rapport $\frac{(\gamma_{H_3O^+})_4 (\gamma_{AcO^-})_3}{(\gamma_{H_3O^+})_3 (\gamma_{AcO^-})_4}$ est très peu différent de l'unité.

En outre, pour $x > 5$ ce terme est petit devant x^2 . On peut alors écrire :

$$K_i \approx \left(\frac{x \cdot C}{x^2 - 1} \right)^2 \left(\frac{(\gamma_{H_3O^+})_4}{(\gamma_{H_3O^+})_3} \right)^2 \cdot (\gamma_{H_3O^+})_3 (\gamma_{AcO^-})_3$$

On calcule $K'_i = \left(\frac{x \cdot C}{x^2 - 1} \right)^2$ et on étudie la variation de pK'_i en fonction de la racine carrée de la force ionique (figures 7 et 8). Lorsque I tend vers I_S (force ionique du solvant), $\frac{(\gamma_{H_3O^+})_4}{(\gamma_{H_3O^+})_3}$ tend vers 1 et K_i tend vers :

$$\left(\frac{x \cdot C}{x^2 - 1} \right)^2 \cdot (\gamma_{H_3O^+})_3 \cdot (\gamma_{AcO^-})_3$$

Nous donnerons les valeurs de pK'_i calculées à la force ionique du solvant. Les déterminations ont été effectuées à l'aide des acides perchlorique et chlorhydrique. Les tableaux 7 et 8 groupent les résultats expérimentaux obtenus.

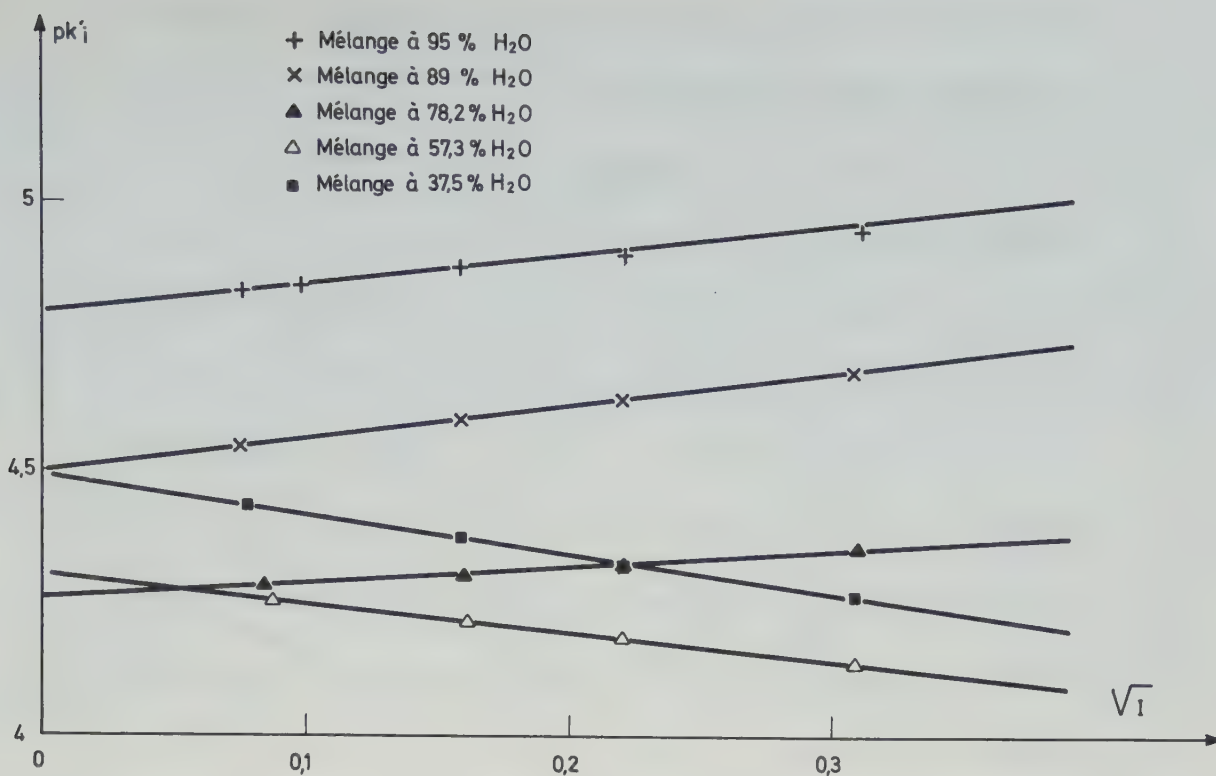


Figure 7 - Variation de pk'_i en fonction de $\sqrt{I}$; soluté HCl

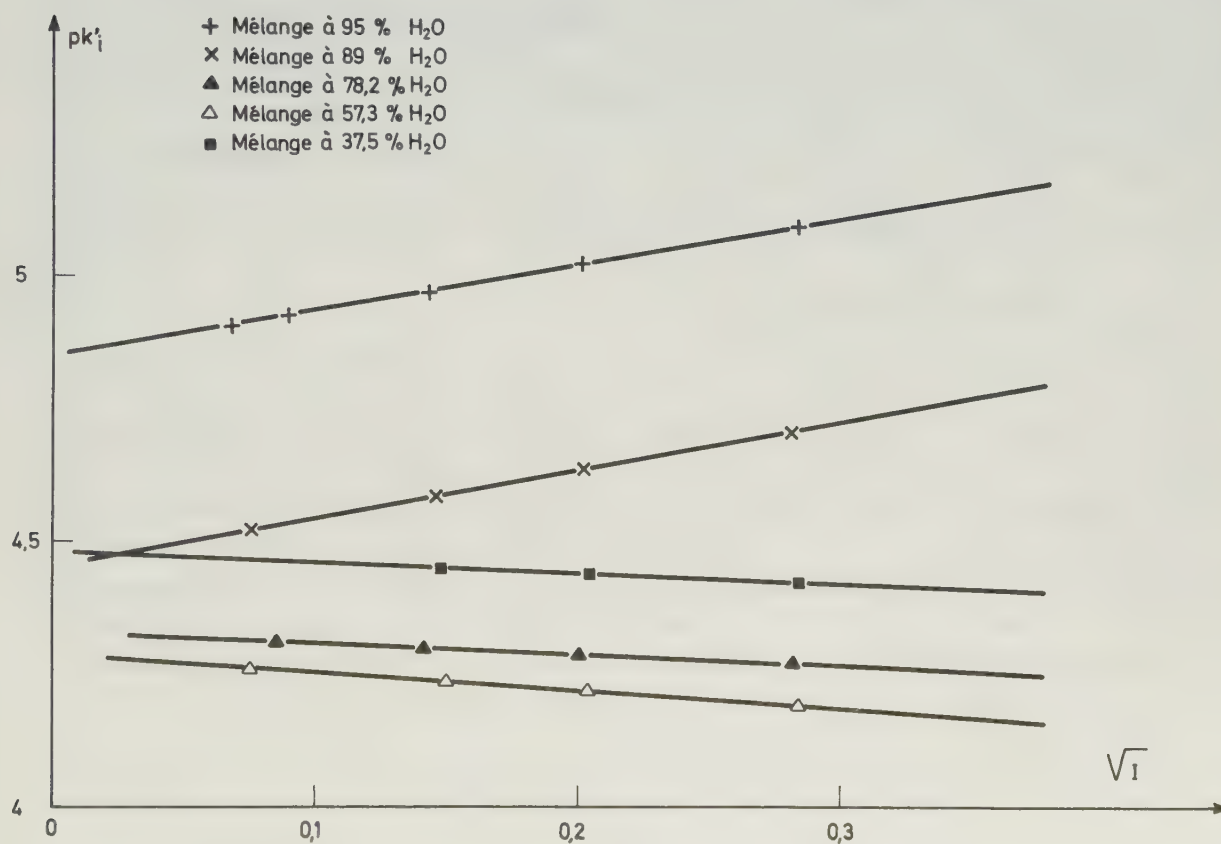


Figure 8 - Variation de pk'_i en fonction de $\sqrt{I}$; soluté HClO₄

- Détermination de K_i à l'aide des piles III et IV

1° - Soluté : acide chlorhydrique

Tableaux 7

- Mélange à 95 % H_2O

C_{HCl}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$9,44 \cdot 10^{-3}$	27	2,87	8,2	$2,71 \cdot 10^{-2}$	4,85	0,098
$2,36 \cdot 10^{-2}$	49	6,74	45,2	$15,9 \cdot 10^{-2}$	4,89	0,16
$4,72 \cdot 10^{-2}$	67	13,6	184	$64,15 \cdot 10^{-2}$	4,91	0,22
$9,44 \cdot 10^{-2}$	86	28,35	802	2,68	4,95	0,308

- Mélange à 89 % H_2O

C_{HCl}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2,36 \cdot 10^{-2}$	41	4,94	24,4	$1,16 \cdot 10^{-1}$	4,60	0,158
$4,72 \cdot 10^{-2}$	59	9,95	99	$4,7 \cdot 10^{-1}$	4,64	0,22
$9,44 \cdot 10^{-2}$	78	20,9	437	1,97	4,69	0,308

- Mélange à 78,2 % H_2O

C_{HCl}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2,36 \cdot 10^{-2}$	33	3,61	13	$8,5 \cdot 10^{-2}$	4,30	0,16
$4,72 \cdot 10^{-2}$	50	7	49	$3,3 \cdot 10^{-1}$	4,32	0,22
$9,44 \cdot 10^{-2}$	68	14,15	200,2	1,33	4,35	0,308

- Mélange à 57,3 % H₂O

C_{HCl}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2,36 \cdot 10^{-2}$	31	3,35	11,2	$7,9 \cdot 10^{-2}$	4,22	0,161
$4,72 \cdot 10^{-2}$	46	6	36	$2,83 \cdot 10^{-1}$	4,19	0,22
$9,44 \cdot 10^{-2}$	62	11,15	124	1,05	4,14	0,308

- Mélange à 37,5 % H₂O

C_{HCl}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2,36 \cdot 10^{-2}$	35	3,91	15,3	$9,23 \cdot 10^{-3}$	4,38	0,158
$4,72 \cdot 10^{-2}$	50	7	49	$3,3 \cdot 10^{-1}$	4,32	0,22
$9,44 \cdot 10^{-2}$	66	13,05	170	1,23	4,27	0,308

2° - Soluté : acide perchlorique

Tableaux 8

- Mélange à 95 % H₂O

C_{HCl}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$8 \cdot 10^{-3}$	25,5	2,7	7,3	$2,16 \cdot 10^{-2}$	4,93	0,090
$2 \cdot 10^{-2}$	47,5	6,35	40,3	$1,27 \cdot 10^{-1}$	4,98	0,142
$4 \cdot 10^{-2}$	66,5	13,25	175	$5,3 \cdot 10^{-1}$	5,03	0,20
$8 \cdot 10^{-2}$	86	28,4	805	2,27	5,10	0,282

- Mélange à 89 % H₂O

C_{HClO_4}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-2}$	36,5	4,13	17	$8,26 \cdot 10^{-2}$	4,58	0,146
$4 \cdot 10^{-2}$	55	8,5	72	$3,4 \cdot 10^{-1}$	4,64	0,202
$8 \cdot 10^{-2}$	74,5	18,2	330	1,46	4,71	0,288

- Mélange à 78,2 % H₂O

C_{HClO_4}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-2}$	29,5	3,16	10	$6,32 \cdot 10^{-2}$	4,30	0,15
$4 \cdot 10^{-2}$	45	5,76	33,1	$1,32 \cdot 10^{-1}$	4,29	0,204
$8 \cdot 10^{-2}$	61,5	11	121	0,88	4,27	0,284

- Mélange à 57,3 % H₂O

C_{HClO_4}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-2}$	28	2,98	8,9	$5,96 \cdot 10^{-2}$	4,24	0,15
$4 \cdot 10^{-2}$	43	5,34	28,5	$2,14 \cdot 10^{-1}$	4,22	0,204
$8 \cdot 10^{-2}$	59	9,95	99	$7,96 \cdot 10^{-1}$	4,19	0,284

- Mélange à 37,5 % H₂O

C_{HClO_4}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-2}$	33	3,62	13,1	$7,24 \cdot 10^{-2}$	4,45	0,148
$4 \cdot 10^{-2}$	49	6,77	45,8	$2,71 \cdot 10^{-1}$	4,44	0,202
$8 \cdot 10^{-2}$	66	13	169	1,04	4,42	0,282

B - Milieux peu dissociants

La détermination des produits ioniques des mélanges peu dissociants est un problème délicat ; ne connaissant pas la constante de dissociation des acides, on ne peut calculer la concentration des ions en solution.

Cependant, nous avons vu que même dans ces milieux le potentiel pris par l'électrode à hydrogène est parfaitement défini et reproductible. En utilisant des concentrations d'acide suffisamment faibles on peut appliquer les mêmes raisonnements qu'en milieu dissociant, car dans ce cas la dissociation est pratiquement totale.

Nous avons donc utilisé les piles (III) et (IV) à jonction liquide. L'électrode de référence est toujours une électrode d'argent-chlorure d'argent plongeant dans le solvant considéré, saturé de chlorure de sodium et séparé de la solution par un verre fritté.

- Résultats expérimentaux

Nous avons groupé dans les tableaux 9 les valeurs de pK'_i en fonction de la racine carrée de la force ionique. On constate que dans les mélanges contenant 9,4 % et 4,7 % d'eau, la variation de pK'_i est négligeable.

Tableaux 9

- Mélange à 18,7 % H_2O

C_{HClO_4}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-3}$	13	1,66	2,75	$3,32 \cdot 10^{-3}$	5,44	0,055
$4 \cdot 10^{-3}$	22,5	2,4	5,75	$9,6 \cdot 10^{-3}$	5,39	0,070
$8 \cdot 10^{-3}$	35,0	3,92	15,3	$3,14 \cdot 10^{-2}$	5,32	0,0915

- Mélange à 9,4 % H_2O

C_{HClO_4}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-4}$	6	1,26	1,59	$2,52 \cdot 10^{-4}$	6,74	0,023
$4 \cdot 10^{-4}$	12	1,6	2,56	$6,4 \cdot 10^{-4}$	6,77	0,026
$8 \cdot 10^{-4}$	22	2,35	5,5	$1,88 \cdot 10^{-3}$	6,76	0,0314

- Mélange à 4,70 % H₂O

C_{HClO_4}	ΔE_{mV}	x	x^2	xC	pK'_i	$\sqrt{I}$
$2 \cdot 10^{-5}$	5	1,19	1,42	$2,38 \cdot 10^{-5}$	8,58	0,0078
$4 \cdot 10^{-5}$	10	1,47	2,16	$5,88 \cdot 10^{-5}$	8,60	0,0086
$8 \cdot 10^{-5}$	19	2,1	4,4	$1,68 \cdot 10^{-4}$	8,61	0,01
$2 \cdot 10^{-4}$	38,5	4,48	20	$8,96 \cdot 10^{-4}$	8,65	0,0146

La figure 9 représente cette variation pour le mélange contenant 18,7 % d'eau.

Nous avons comparé dans le tableau 10 les valeurs expérimentales de pK_i obtenues par les différentes méthodes utilisées à celles calculées à partir des valeurs de $K_{\text{HOAc}}^{\text{O}}$ déterminées par KILPI [14] (Cf. Chapitre 1).

Tableau 10

% H ₂ O	1ère méthode	2ème méthode HCl	2ème méthode HClO ₄	KILPI
95		4,85	4,90	4,72
89	4,50	4,55	4,52	4,54
78,2	4,30	4,28	4,30	4,30
57,3	4,28	4,25	4,25	4,15
50	4,30			4,24
37,5	4,47	4,45	4,45	4,50
18,7			5,50	5,64
9,4			6,75	7,05
4,7			8,60	8,62

Les valeurs obtenues par les trois méthodes que nous avons utilisées sont sensiblement identiques, à la précision des mesures près ($\pm 0,05$ unité de pK_i) ce qui nous permet de justifier les hypothèses que nous avons formulées lors de l'utilisation des piles comportant une jonction liquide. L'accord entre nos

résultats et ceux de la littérature est très satisfaisant ; l'écart le plus important est observé pour le mélange contenant 9,4 % d'eau.

Les valeurs du produit ionique étant élevées, il en résulte que l'activité des ions H_3O^+ en solution est importante, ce qui justifie l'utilisation de la pile électrochimique (III) pour cette étude.

- Influence de l'activité de l'eau et de l'acide acétique sur les pK_i

Nous avons vu au chapitre précédent que l'expression du produit ionique des mélanges eau-acide acétique peut se mettre sous la forme :

$$\text{pK}_i = (\text{pK}_{\text{HOAc}})_e + \log(a_{\text{H}_2\text{O}})_e - \log(a_{\text{H}_2\text{O}})_s - \log(a_{\text{HOAc}})_s + \log \Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \Gamma_{\text{AcO}^-}$$

Nous utiliserons comme unité de concentration la fraction molaire N, unité la plus représentative de l'activité des solutés. Dans ce cas $(a_{\text{H}_2\text{O}})_e = 1$. Les valeurs expérimentales ont été rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 11

% H_2O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
$(\text{pK}_i)_C$	8,60	6,75	5,50	4,45	4,25	4,30	4,50
$(\text{pK}_i)_N$	11,2	9,4	8,32	7,50	7,47	7,67	7,93

$(\text{pK}_i)_C$ étant le pK_i évalué dans l'échelle des molarités, et

$(\text{pK}_i)_N$ le pK_i évalué dans l'échelle des fractions molaires.

Nous avons représenté sur les figures 10 et 11 la variation de la quantité $(\text{pK}_i)_N + \log(a_{\text{HOAc}})_s + \log(a_{\text{H}_2\text{O}})_s$ en fonction du logarithme de l'activité de l'eau respectivement pour les milieux dissociants et les milieux moyennement dissociants.

- Dans les milieux riches en eau (% H_2O > 37,5) on obtient une droite de pente 4 et d'ordonnée à l'origine 6,50. Cette droite nous permet de déterminer $(\text{pK}_{\text{HOAc}})_e$ puisque lorsque $(a_{\text{H}_2\text{O}})_s$ tend vers 1, $\Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et Γ_{AcO^-} tendent également vers 1 et pK_i tend vers $(\text{pK}_{\text{HOAc}})_e$: l'ordonnée à l'origine de la droite correspond donc à $(\text{pK}_{\text{HOAc}})_e$. On trouve $(\text{pK}_{\text{HOAc}})_e = 6,50$ dans l'échelle des fractions molaires, ce qui donne 4,76 dans l'échelle des molarités. On trouve ainsi, avec une bonne précision, la valeur de la constante de dissociation de l'acide acétique dans l'eau [13]. Utilisant les valeurs de pK_i déterminées par KILPI en 1936 [22], GABORIAUD a trouvé une relation linéaire avec une pente de 3 [47]. La courbe expérimentale obtenue permet également de déduire la variation de $\log \Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \Gamma_{\text{AcO}^-}$ avec l'activité de l'eau :

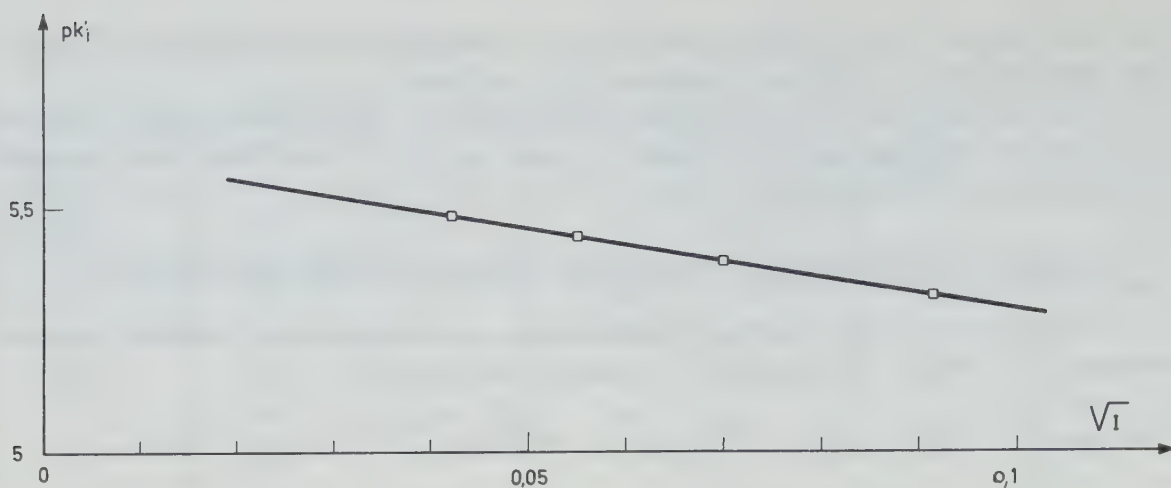


Figure 9 - Variation de pK'_i en fonction de la racine carrée de la force ionique - Mélange contenant 18,7 % d'eau.

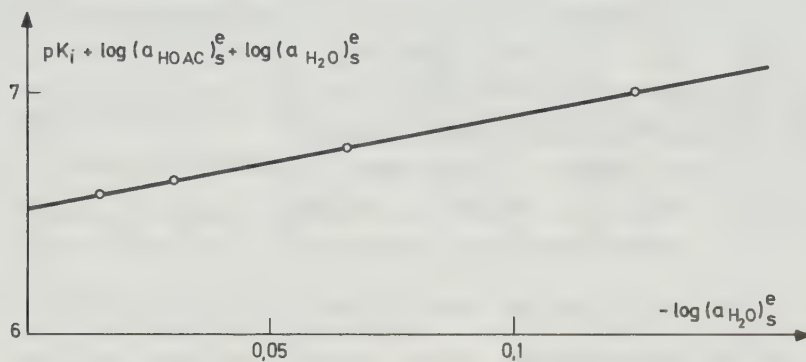


Figure 10 - Milieux dissociants

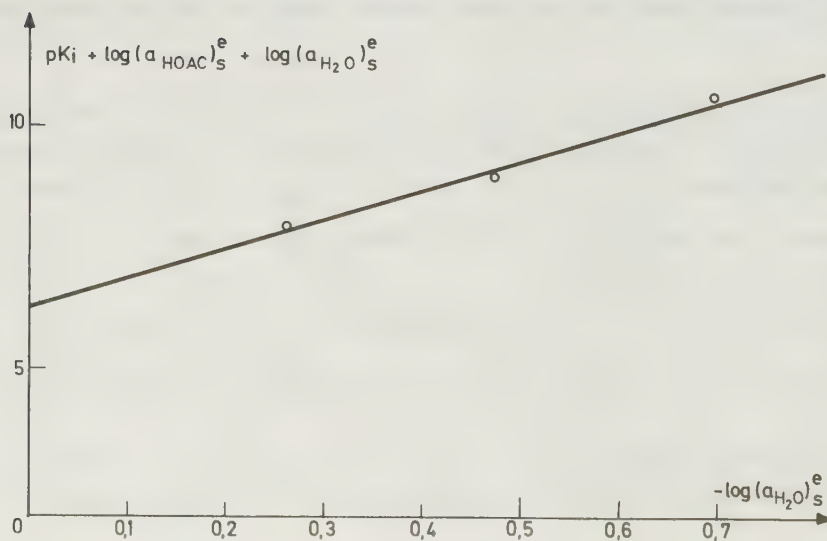


Figure 11 - Milieux moyennement dissociants

$$\log \Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{AcO^-} = - 4 \log (a_{H_2O})_S^e$$

d'où

$$\log \Gamma_{H^+} \cdot \Gamma_{AcO^-} = - 5 \log (a_{H_2O})_S^e$$

On pourrait ainsi admettre que l'ion H^+ est solvaté par 4 molécules d'eau et l'ion AcO^- par 1 molécule d'eau, ce qui serait en accord avec les résultats de PERRAULT et BRENET [9].

- Dans les milieux plus riches en acide acétique, les valeurs de pK_i vérifient la relation :

$$(pK_i)_N + \log (a_{HOAc})_S^e + \log (a_{H_2O})_S^e = 6,2 - 6 \log (a_{H_2O})_S^e$$

et par suite :

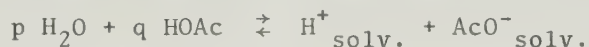
$$\log \Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{AcO^-} = - 0,3 - 6 \log (a_{H_2O})_S^e$$

$$\log \Gamma_{H^+} \cdot \Gamma_{AcO^-} = - 0,3 - 7 \log (a_{H_2O})_S^e$$

On sait que dans ces milieux les ions H^+ sont au moins solvatés par 1 molécule d'eau. Si l'on admet comme précédemment qu'ils le sont par 4 molécules, on en déduit que les ions AcO^- doivent être solvatés par 3 molécules d'eau.

- Etude du cas général

Jusqu'à présent on a supposé qu'une seule molécule d'eau réagissait sur l'acide acétique. Si on considère maintenant que la solvation peut se faire par p molécules d'eau et q molécules d'acide acétique selon l'équilibre :



on peut écrire la relation générale :

$$(pK_i)_N = (pK_{HOAc})_e + p \log (a_{H_2O})_e - q \log (a_{HOAc})_S^e - p \log (a_{H_2O})_S^e$$

On donne à p différentes valeurs telles que la quantité

$$(pK_i)_N + p \log (a_{H_2O})_S^e$$

soit une fonction linéaire du logarithme de l'activité du solvant organique (figure 12). Ceci est vérifié pour p = 7 et q = 1 ; on a alors :

$$(pK_i)_N = 6,35 - \log (a_{HOAc})_S^e - 7 \log (a_{H_2O})_S^e$$

- Détermination du pH dans les mélanges

La détermination des constantes de dissociation ionique des acides HX et des paires d'ions BH^+X^- nécessite la mesure du pH dans les milieux moyennement

dissociants. Pour cela nous avons utilisé les cellules (III) et (IV) à jonction liquide, dont la différence de potentiel peut s'exprimer par la relation :

$$E = 0,059 \log \frac{(a_{H_3O^+})_4}{(a_{H_3O^+})_3} + \Delta E_j$$

ΔE_j étant la différence de potentiel apportée par la jonction liquide ; nous la supposons négligeable aux faibles concentrations d'acide utilisées.

On calcule la différence de potentiel entre les deux cellules et puisque les ions H_3O^+ ont une activité bien définie $(a_{H_3O^+})_3$ dans les mélanges purs, on peut la déterminer à l'aide du produit ionique. On pose :

$$x = \frac{(a_{H_3O^+})_4}{(a_{H_3O^+})_3}$$

$$\log x = \frac{\Delta E}{0,059}$$

Ayant mesuré ΔE et connaissant $(a_{H_3O^+})_3$ on peut calculer $(a_{H_3O^+})_4$ pour différentes concentrations d'acide.

- Résultats expérimentaux

Nous avons calculé de cette façon le pH de solution d'acides perchlorique et chlorhydrique dans les mélanges contenant 4,7 - 9,4 et 18,7 % d'eau. Nous avons rassemblé les résultats dans les tableaux 12.

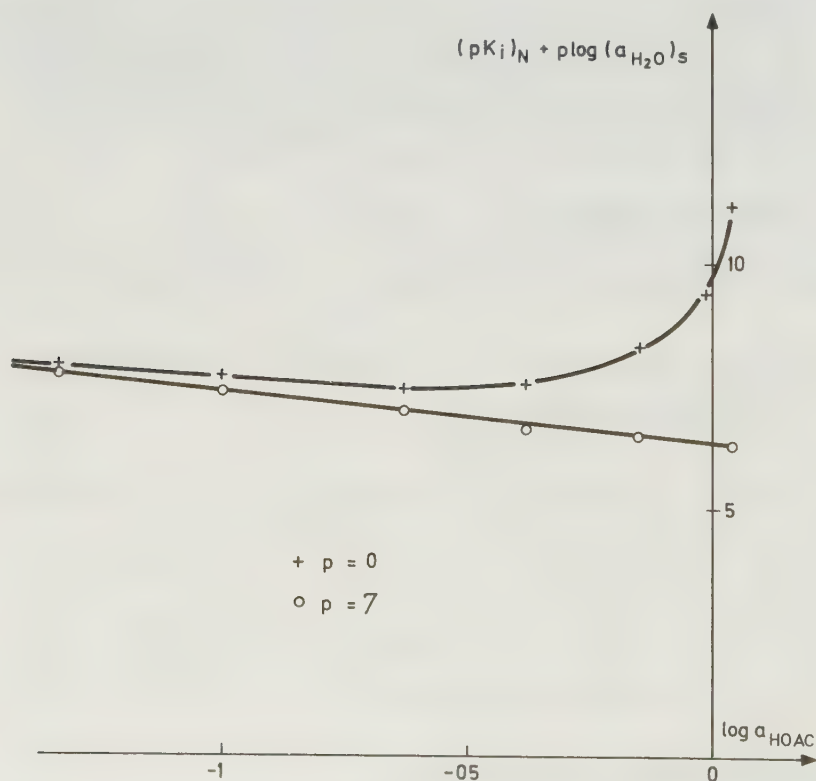


Figure 12 - Variation de pK_i en fonction de l'activité de l'eau et de celle du solvant organique.

Tableaux 12

- Mélange à 4,7 % H₂O

C _{HClO₄}	4.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	4.10 ⁻³	8.10 ⁻³	2.10 ⁻²	4.10 ⁻²
a _{H₃O⁺}	7,38.10 ⁻⁵	1,07.10 ⁻⁴	2,24.10 ⁻⁴	4,17.10 ⁻⁴	7,34.10 ⁻⁴	1,42.10 ⁻³	2,22.10 ⁻³	3,62.10 ⁻³	7.10 ⁻³	1,06.10 ⁻²
pH	4,13	3,97	3,65	3,38	3,13	2,85	2,65	2,44	2,16	1,98

C _{HCl}	9,28.10 ⁻⁵	2,32.10 ⁻⁴	4,64.10 ⁻⁴	9,28.10 ⁻⁴	2,32.10 ⁻³	4,64.10 ⁻³	9,28.10 ⁻³	2,36.10 ⁻²	4,72.10 ⁻²
a _{H₃O⁺}	7,38.10 ⁻⁵	1,32.10 ⁻⁴	2,67.10 ⁻⁴	4,97.10 ⁻⁴	1,04.10 ⁻³	1,6 .10 ⁻³	2,36.10 ⁻³	4,23.10 ⁻³	6,24.10 ⁻³
pH	4,13	3,88	3,57	3,30	2,98	2,80	2,63	2,37	2,21

- Mélange à 9,4 % H₂O

C _{HClO₄}	2.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	4.10 ⁻³	8.10 ⁻³	2.10 ⁻²	4.10 ⁻²	8.10 ⁻²
a _{H₃O⁺}	5,33.10 ⁻⁴	6,73.10 ⁻⁴	9,94.10 ⁻⁴	1,93.10 ⁻³	3,32.10 ⁻³	5,62.10 ⁻³	1,11.10 ⁻²	1,81.10 ⁻²	3,06.10 ⁻²
pH	3,27	3,17	3	2,71	2,48	2,25	1,96	1,74	1,52

C _{HCl}	2,32.10 ⁻⁴	4,64.10 ⁻⁴	9,28.10 ⁻⁴	2,32.10 ⁻³	4,64.10 ⁻³	9,28.10 ⁻³	2,36.10 ⁻²	4,72.10 ⁻²	1,44.10 ⁻²
a _{H₃O⁺}	5,23.10 ⁻⁴	6,22.10 ⁻⁴	8,67.10 ⁻⁴	1,93.10 ⁻³	3,07.10 ⁻³	4,90.10 ⁻³	9,11.10 ⁻³	1,52.10 ⁻²	2,42.10 ⁻²
pH	3,28	3,21	3,06	2,72	2,51	2,31	2,04	1,82	1,62

- Mélange à 18,7 % H₂O

C _{HClO₄}	8.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	4.10 ⁻³	8.10 ⁻³	2.10 ⁻²	4.10 ⁻²	8.10 ⁻²
a _{H₃O⁺}	2,25.10 ⁻³	2,95.10 ⁻³	4,27.10 ⁻³	7,1.10 ⁻³	1,46.10 ⁻²	2,51.10 ⁻²	4,5.10 ⁻²
pH	2,65	2,53	2,37	2,15	1,83	1,60	1,35

C _{HCl}	9,28.10 ⁻⁴	2,32.10 ⁻³	4,64.10 ⁻³	9,28.10 ⁻³	2,36.10 ⁻²	4,72.10 ⁻²	9,44.10 ⁻²
a _{H₃O⁺}	2,16.10 ⁻³	2,73.10 ⁻³	3,73.10 ⁻³	6,18.10 ⁻³	1,49.10 ⁻²	1,46.10 ⁻²	4,33.10 ⁻²
pH	2,67	2,56	2,43	2,21	1,83	1,61	1,36

L'acide chlorhydrique est toujours moins dissocié que l'acide perchlorique.

- Détermination des constantes de dissociation des acides

Considérons un acide HX susceptible de se dissocier selon l'équilibre :



caractérisé par la constante :

$$K_{\text{HX}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{X}^-}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-}} \quad K'_{\text{HX}} = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{X}^-}}{C_{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-}}$$

K'_{HX} étant la constante de dissociation apparente. La loi de l'électro-neutralité de la solution nous permet d'écrire :

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{X}^-} + C_{\text{AcO}^-} = C_{\text{X}^-} + \frac{K'_i}{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

D'autre part :

$$C_{\text{HX}} = C_{\text{H}_3\text{O}^+\text{X}^-} + C_{\text{X}^-}$$

En combinant ces différentes relations, il vient :

$$K'_{\text{HX}} = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 - K'_i}{C_{\text{HX}} - C_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{K'_i}{C_{\text{H}_3\text{O}^+}}}$$

Lorsque la concentration de l'acide est grande, on peut négliger la concentration des ions acétate devant celle des ions X^- et dans ce cas :

$$K'_{\text{HX}} \approx \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{C_{\text{HX}} - C_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

On peut ainsi calculer pK'_{HX} pour différentes concentrations d'acide et extrapoler les valeurs jusqu'à la force ionique du solvant.

- Résultats expérimentaux

Nous les avons résumés dans les tableaux 13.

Tableaux 13

- Mélange à 4,7 % H₂O

C_{HClO_4}	$\text{pK}'_{\text{HClO}_4}$	$\sqrt{I}$
$4 \cdot 10^{-3}$	2,56	0,047
$8 \cdot 10^{-3}$	2,52	0,060
$4 \cdot 10^{-2}$	2,42	0,103
$8 \cdot 10^{-2}$	2,35	0,13

C_{HCl}	pK'_{HCl}	$\sqrt{I}$
$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,08	0,0322
$4,64 \cdot 10^{-3}$	3,07	0,04
$9,28 \cdot 10^{-3}$	3,1	0,0486
$2,36 \cdot 10^{-2}$	3,04	0,065

- Mélange à 9,4 % H₂O

C_{HClO_4}	$\text{pK}'_{\text{HClO}_4}$	$\sqrt{I}$
$8 \cdot 10^{-3}$	1,90	0,075
$2 \cdot 10^{-2}$	1,86	0,105
$4 \cdot 10^{-2}$	1,82	0,134
$8 \cdot 10^{-2}$	1,72	0,174

C_{HCl}	pK'_{HCl}	$\sqrt{I}$
$9,28 \cdot 10^{-3}$	2,27	0,070
$2,36 \cdot 10^{-2}$	2,24	0,096
$4,72 \cdot 10^{-2}$	2,14	0,123
$9,44 \cdot 10^{-2}$	2,08	0,156

- Mélange à 18,7 % H₂O

C_{HClO_4}	$\text{pK}'_{\text{HClO}_4}$	$\sqrt{I}$
$4 \cdot 10^{-3}$	1,47	0,065
$8 \cdot 10^{-3}$	1,45	0,084
$2 \cdot 10^{-2}$	1,42	0,121
$4 \cdot 10^{-2}$	1,37	0,16

C_{HCl}	pK'_{HCl}	$\sqrt{I}$
$2,36 \cdot 10^{-2}$	1,61	0,122
$4,72 \cdot 10^{-2}$	1,58	0,157
$9,44 \cdot 10^{-2}$	1,44	0,208

Après avoir extrapolé ces valeurs jusqu'à la force ionique du solvant, nous avons obtenu :

Tableau 14

% H ₂ O	pK _{HClO₄}	pK _{HCl}
4,7	2,65	3,10
9,4	2,0	2,35
18,7	1,50	1,75

Nous avons d'autre part calculé les valeurs de pK de ces acides dans les milieux contenant 37,5 % et 57,3 % d'eau ; la dissociation étant alors importante, la précision obtenue sur les valeurs expérimentales est faible.

Tableau 15

% H ₂ O	pK _{HClO₄}	pK _{HCl}
37,5	0 ± 0,3	0,6 ± 0,1
57,3	- 0,6 ± 0,3	0 ± 0,2

- Influence du solvant sur les pK_{HX}

La variation du pK de dissociation d'un acide HX en fonction de l'activité de l'eau et des coefficients de solvatation peut se mettre sous la forme :

$$(pK_{HX})_S = (pK_{HX})_e - \log(a_{H_2O})_S^e + \log(a_{H_2O})_e + \log \Gamma_{H_3O^+} \cdot \Gamma_{X^-} - \log \Gamma_{HX}$$

Ayant déterminé expérimentalement une formule permettant de calculer les valeurs de pK_i, il nous a paru intéressant d'étudier la variation de pK_i-pK_{HX} en fonction des mêmes paramètres. On a la relation :

$$(pK_i) - (pK_{HX})_S = (pK_{HOAc})_e - (pK_{HX})_e - \log(a_{HOAc})_S^e - \log(a_{H_2O})_S^e + \log \frac{\Gamma_{AcO^-}}{\Gamma_{X^-}} + \log \Gamma_{HX}$$

Comme pour les pK_i, nous utilisons comme unité de concentration la fraction molaire N. Le tableau 16 donne les valeurs de pK_i-pK_{HX}.

Tableau 16

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,3	57,3
pK _i - pK _{HClO₄}	4,66	3,42	2,59	2,93	3,27
pK _i - pK _{HCl}	4,21	3,07	2,34	2,33	2,57

On représente graphiquement la fonction :

$$pK_i - pK_{HX} + q \log(a_{HOAc})_S^e = f \left[-\log(a_{H_2O})_S^e \right]$$

Les courbes obtenues pour différentes valeurs de q permettent de choisir la valeur pour laquelle on obtient une variation linéaire en fonction de l'activité de l'eau (figure 13). Pour les acides perchlorique et chlorhydrique, cette relation est vérifiée pour $q = 4$ et $q = 3$ respectivement.

La variation des coefficients d'activité de solvation en fonction de l'activité de l'eau et du solvant organique peut alors se mettre sous la forme empirique :

$$\log \frac{\Gamma_{AcO^-}}{\Gamma_{X^-}} + \log \Gamma_{HX} = Cte - m \log(a_{HOAc})_S^e - n \log(a_{H_2O})_S^e$$

et on trouve :

$$Cte = 0,50 - (pK_{HOAc})_e - (pK_{HX})_e$$

$$m = 3 \quad n = 5,1 \quad \text{pour } HClO_4$$

$$m = 2 \quad n = 4,4 \quad \text{pour } HCl.$$

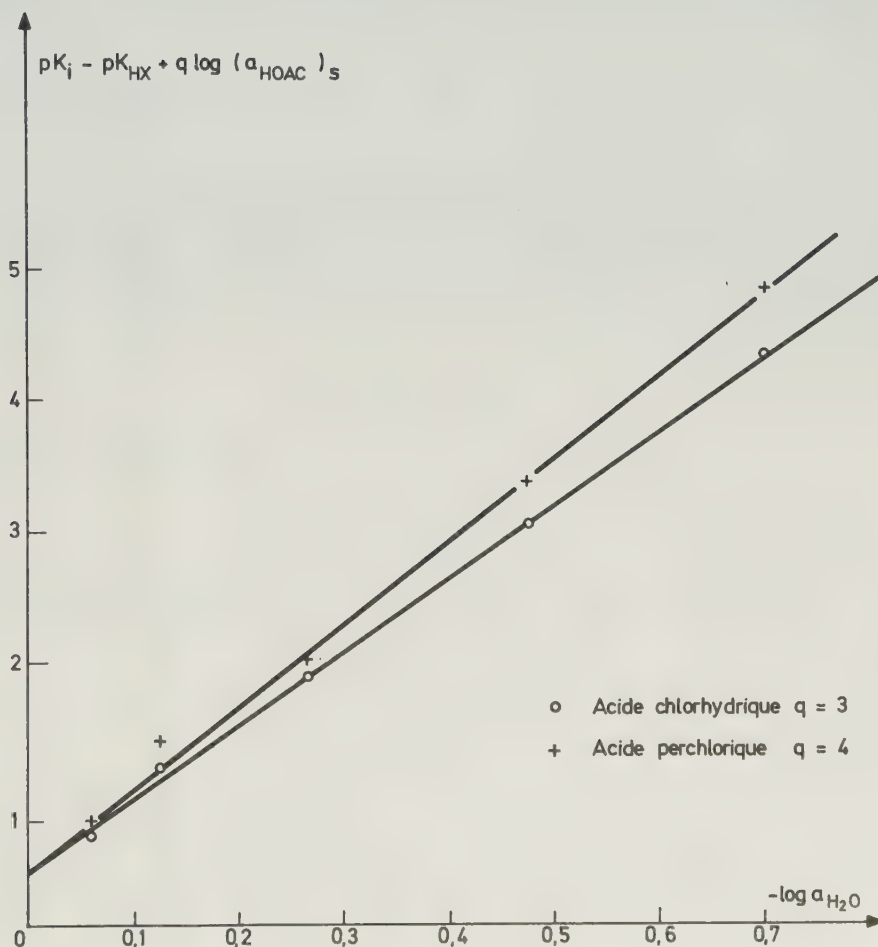


Figure 13

Chapitre IV

ETUDE DES REACTIONS ACIDE-BASE

Si les réactions acide-base ont été très souvent étudiées dans les milieux dissociants et peu dissociants, par contre il n'existe que peu de données expérimentales précises dans les milieux intermédiaires, les auteurs ne s'étant le plus souvent intéressés qu'à la détermination de la constante apparente Q . Il nous a donc paru intéressant de pouvoir déterminer dans ces mélanges les constantes de dissociation des paires d'ions BH^+X^- et des ions BH^+ . Par suite de la nature même de ces mélanges, les réactions acide-base ne feront pas intervenir les mêmes espèces chimiques.

I - MILIEUX DISSOCIANTS

Nous avons vu au chapitre précédent que ces milieux sont définis pour une composition correspondant à un pourcentage d'eau supérieur à 37,5 % en poids. Nous rappellerons brièvement la définition d'une échelle de pH dans ces mélanges [13].

Considérons une base B susceptible de réagir sur un acide HX entièrement dissocié en ions H^+ et X^- . Si cette base ne réagit pas quantitativement sur l'acide on a l'équilibre :



caractérisé par la constante :

$$K_{BH^+} = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}}$$

De même un acide HX peut se dissocier selon l'équilibre :



avec

$$K_{HX} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{X^-}}{a_{HX}}$$

Les acides BH^+ et HX sont associés à leurs bases B et X^- . On peut définir une échelle de pH en classant les divers couples acide-base à leur valeur de pK puisque lorsque $a_B = a_{BH^+}$ ou $a_{HX} = a_{X^-}$ on a :

$$pK = pa_{H^+}$$

L'origine de l'échelle est située à $pa_{H^+} = 0$. La base est d'autant plus

forte que son pK est plus grand. Ainsi la force de la base est caractérisée par le pK de la réaction entre cette base et le proton.

Cette échelle permet de prévoir les réactions acide-base : toute base B_2 située sur l'échelle au-dessous d'une base B_1 pourra réagir sur l'acide conjugué de la base B_1 selon l'équilibre :



II - MILIEUX PEU DISSOCIANTS

Ce sont les milieux très riches en acide acétique (% HOAc > 95) caractérisés par une constante diélectrique si faible ($\epsilon = 9,7$ dans le mélange à 95 % de HOAc [15]) que l'on peut, en première approximation, négliger la concentration des ions libres devant celle des paires d'ions. C'est pourquoi la prévision des réactions dans ces milieux s'effectue à partir de plusieurs échelles : échelles de basicité et échelles d'acidité [13].

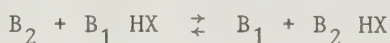
1° - Echelle de basicité

Elle se définit en considérant les réactions de toutes les bases B sur le même acide HX selon l'équilibre :



avec
$$K_B^{HX} = \frac{a_B \cdot a_{HX}}{a_{BHX}}$$

La force de la base B par rapport à l'acide HX est caractérisée par son pK_B^{HX} . On peut classer toutes les bases sur une échelle de pHX à la valeur de leurs pK puisque lorsque $a_B = a_{BHX}$ on a $pK_B^{HX} = pa_{HX}$. L'origine de l'échelle correspond à $a_{HX} = 1$. On peut définir une échelle de basicité pour chaque acide HX . Une telle échelle permet de prévoir les réactions du type :



2° - Echelle d'acidité

On peut considérer de la même façon les réactions de tous les acides HX sur une même base B et classer sur une échelle dite d'acidité HX à la valeur de $pK_B^{HX} = pa_B$ c'est-à-dire à la valeur de pa_B pour laquelle $a_{HX} = a_{BHX}$.

3° - Echelle de pH

Bien que dans les milieux peu dissociants il n'existe que très peu d'ions H^+ libres, on peut cependant définir dans ces mélanges une échelle de pH analogue à celle des milieux dissociants [48]. Puisque l'on caractérise les acides et les bases par les mélanges tampons $a_{BHX} = a_B$ et $a_{HX} = a_{BHX}$, on peut calculer le pH de ces mélanges tampons et classer ces mélanges sur l'échelle de pH ainsi définie. L'origine de l'échelle $a_{H^+} = 1$ ne correspond pas à la limite du domaine d'acidité comme en milieu dissociant puisque en milieu peu dissociant le domaine d'acidité est

limité à une concentration molaire en acide fort $H^+X^- = 1 \text{ M}$.

4° - Relation entre les échelles de pHX et de pH

Pour relier ces deux échelles on peut calculer le pH de la solution lorsque $a_B = a_{BHX}$. La loi d'électroneutralité en milieu acide (nous négligeons alors la concentration des ions AcO^- devant celle des ions X^-) s'écrit :

$$C_{H^+} + C_{BH^+} = C_{X^-}$$

En exprimant C_{BH^+} et C_{X^-} en fonction des constantes de dissociation de l'acide et de la paire d'ions BHX on a :

$$C_{H^+} + K_{BHX} \cdot \frac{C_{BHX}}{C_{X^-}} = K_{HX} \cdot \frac{C_{HX}}{C_{H^+}}$$

La relation $a_B = a_{BHX}$ ou, en première approximation, $C_B = C_{BHX}$ entraîne $K_B^{HX} = C_{HX}$ et :

$$C_{H^+} + \frac{K_{BHX}}{K_{HX}} \cdot \frac{C_B}{K_B^{HX}} \cdot C_{H^+} = \frac{K_{HX} \cdot K_B^{HX}}{C_{H^+}}$$

D'autre part, les constantes de dissociation sont reliées à la constante K_B^{HX} par la relation :

$$K_{HX} \cdot K_B^{HX} = K_{BH^+} \cdot K_{BHX}$$

On a donc :

$$C_{H^+} + \frac{C_B \cdot C_{H^+}}{K_{BH^+}} = \frac{K_{BH^+} \cdot K_{BHX}}{C_{H^+}}$$

et

$$pH = \frac{1}{2} pK_{BH^+} + \frac{1}{2} pK_{BHX} + \frac{1}{2} \log \left(1 + \frac{C_B}{K_{BH^+}} \right)$$

On voit que le pH est une fonction de la concentration de la base : la comparaison des réactions acide-base par la mesure du pH ne peut donc se faire que pour une même concentration de base. Cependant, cette équation peut se simplifier dans quelques cas :

- La concentration de la base B est égale à l'unité

Puisque K_{BH^+} est généralement très petit dans nos mélanges, on peut négliger 1 devant C_B/K_{BH^+} et

$$pH = \frac{1}{2} pK_{BHX} + pK_{BH^+}$$

- La concentration de la base B est très faible

On peut, en première approximation, négliger C_B/K_{BH^+} devant l'unité :

$$pH = \frac{1}{2} pK_{BH^+} + \frac{1}{2} pK_{BH^+}$$

On peut ainsi classer les couples BH^+/B et B/BHX sur une échelle de pH. La distance entre ces couples sera égale à :

$$d = \frac{1}{2} pK_{BHX} - \frac{1}{2} pK_{BH^+}$$

III - MILIEUX MOYENNEMENT DISSOCIANTS

Ces milieux sont caractérisés par la présence simultanée en solution d'ions libres et de paires d'ions, la concentration des premiers étant d'autant plus importante que la concentration des solutés sera plus faible. Ils correspondent à des mélanges contenant de 5 % d'eau à 40 % d'eau. La réaction d'un acide HX sur une base B donnera lieu à la formation d'ions BH^+ et de paires d'ions BH^+X^- . On peut caractériser la réaction globale par un équilibre symbolique :



HX étant la concentration totale d'acide sous toutes ses formes.

A cet équilibre correspond une constante apparente Q :

$$Q = \frac{C_B \cdot C_{HX}}{C_{(BH^+ + BHX)}}$$

qui définit la quantitativité de la réaction entre la base B et l'acide HX. Exprimons cette constante apparente en fonction de K_B^{HX} , K_{BHX} et K_{HX} :

$$\frac{1}{Q} = \left(\frac{C_{BH^+}}{C_B} + \frac{C_{BHX}}{C_B} \right) \frac{1}{C_{HX}}$$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{C_{HX}} \cdot \frac{C_{HX}}{K_B^{HX}} \left(1 + \frac{K_{BHX}}{C_{X^-}} \right)$$

d'où :

$$Q = K_B^{HX} \frac{K_{HX} + C_{X^-}}{K_{BHX} + C_{X^-}}$$

Cette dernière relation montre que la quantité Q dépend de la concentration des espèces en solution. Ce n'est une constante que dans deux cas :

- Les constantes K_{HX} et K_{BHX} sont égales

Dans ce cas :

$$K_B^{HX} = K_{BH^+}$$

et

$$Q = K_B^{HX} = K_{BH^+}$$

- La concentration des ions X^- est constante

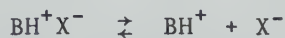
L'introduction en solution d'un sel ionisé inerte en très forte concentration pourra modifier les équilibres de deux façons :

- en faisant varier la force ionique du milieu,
- en limitant la dissociation des paires d'ions.

Il y a lieu de considérer deux cas selon la nature de l'anion du sel et de celui de l'acide :

a) - Sel $M^+ClO_4^-$ et acide $H^+ClO_4^-$

Le sel et l'acide possèdent le même anion. La dissociation ionique des paires d'ions BH^+X^- devenant négligeable par suite du déplacement vers la gauche de l'équilibre :



la fonction Q s'écrit :

$$Q = \frac{C_B \cdot C_{HX}}{C_{BHX}} = K_B^{HX}$$

Les courbes représentatives de la fonction $\log(C_B / \sum 1H^+) = f(pHClO_4)$ sont alors des droites de pente unité, comme le montre la figure 14. Les valeurs de pK ainsi obtenues diffèrent notablement de celles déterminées à force ionique plus faible.

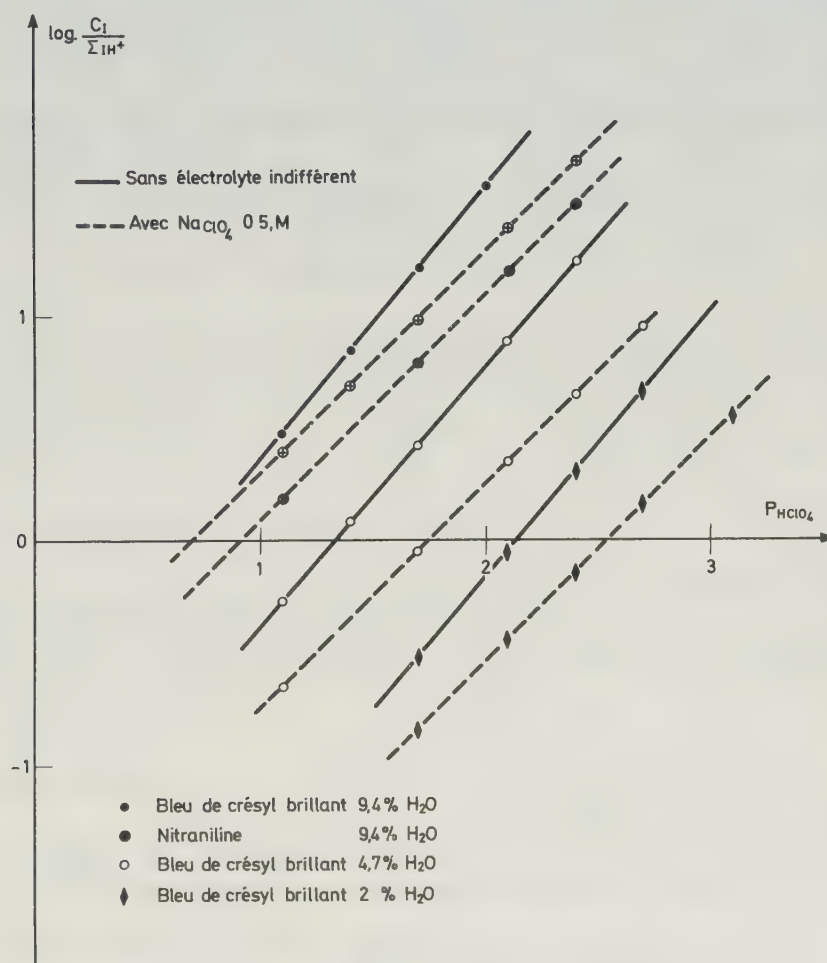
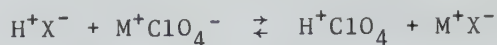


Figure 14

b) - Sel $M^+ClO_4^-$ et acide HX

L'anion du sel est différent de celui de l'acide. Si les ions provenant de la paire d'ions H^+X^- peuvent s'associer aux ions M^+ et ClO_4^- provenant de la paire d'ions $M^+ClO_4^-$, il pourra s'établir un équilibre du type



Ainsi en présence d'un sel ionisé tous les acides auront tendance à se transformer en acide perchlorique. La réaction sera d'autant plus quantitative que l'acide HX sera plus fort.

Un colorant basique I pourra réagir selon la réaction :



Nous avons déterminé la constante de réaction entre l'ortho-nitroaniline et les acides perchlorique, sulfurique et chlorhydrique en présence de $NaClO_4$ 0,5M. Les valeurs des pK correspondants sont groupées dans le tableau suivant :

Tableau 17

% H_2O	0,005	0,06	2	4,7	9,4
$HClO_4$	3,80	3,56	2,08	1,25	0,68
H_2SO_4	3,44	3,32	2,06	1,36	0,75
HCl	3,35	3,22	1,92	1,30	0,70

Les acides sulfurique et chlorhydrique deviennent ainsi des acides de force comparable à l'acide perchlorique. Toutefois, la réaction entre ces acides et le perchlorate de sodium n'est pas quantitative dans l'acide acétique anhydre.

Des résultats analogues ont été obtenus par plusieurs auteurs dans des mélanges peu dissociants [49], [50], [51].

- Relation entre les échelles de pQ et de pH

On peut classer les bases sur une échelle d'acidité à la vapeur de pQ c'est-à-dire à un pC_{HX} pour lequel on a :

$$C_B = C_{BH^+} + C_{BHX}$$

Pour relier l'échelle de pQ à l'échelle de pH on calcule le pH de la solution lorsque $C_B = C_{BHX} + C_{BH^+}$.

Remplaçons dans la relation d'électroneutralité les concentrations des ions H^+ , BH^+ et X^- par leurs expressions en fonction des différentes constantes :

$$C_{H^+} + \frac{C_B \cdot C_{H^+}}{K_{BH^+}} = K_{BHX} \cdot \frac{C_{BHX}}{C_{BH^+}}$$

et en tenant compte de l'égalité $C_{\text{BHX}} = C_{\text{B}} - C_{\text{BH}^+}$

$$C_{\text{H}^+} \left(1 + \frac{C_{\text{B}}}{K_{\text{BH}^+}} \right) = K_{\text{BHX}} \left(\frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}} - 1 \right) = K_{\text{BHX}} \left(\frac{K_{\text{BHX}}}{C_{\text{H}^+}} - 1 \right)$$

D'où :

$$C_{\text{H}^+} = \frac{-K_{\text{BHX}} \pm \sqrt{K_{\text{BHX}}^2 + 4 K_{\text{BH}^+} \cdot K_{\text{BHX}} \left(1 + \frac{C_{\text{B}}}{K_{\text{BH}^+}} \right)}}{2 \left(1 + \frac{C_{\text{B}}}{K_{\text{BH}^+}} \right)}$$

Le pH étant une fonction de la concentration de la base B il ne sera possible de comparer les bases B entre elles qu'à concentration égale. Dans les deux cas particuliers suivants on peut obtenir pour le pH une expression simplifiée.

- La concentration de la base B est importante

La constante de dissociation des ions BH^+ étant généralement faible, on peut négliger l'unité devant $C_{\text{B}}/K_{\text{BH}^+}$ et l'expression précédente devient :

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{BHX}} \cdot K_{\text{BH}^+}}{2 C_{\text{B}}} \left(\sqrt{\frac{4 C_{\text{B}}}{K_{\text{BHX}}} + 1} - 1 \right)$$

Pour une raison semblable, l'expression entre parenthèses, est, en première approximation, égale à

$$\sqrt{\frac{4 C_{\text{B}}}{K_{\text{BHX}}}}$$

d'où la nouvelle relation :

$$C_{\text{H}^+} \approx \frac{K_{\text{BHX}} \cdot K_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}} \sqrt{\frac{C_{\text{B}}}{K_{\text{BHX}}}}$$

et par suite :

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{BH}^+} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{BHX}} - \frac{1}{2} \text{p} C_{\text{B}}$$

- La concentration de la base B est très petite

Si la base B est un indicateur coloré utilisé à une concentration très faible (de l'ordre de 10^{-5} M/l); on peut généralement négliger $C_{\text{B}}/K_{\text{BH}^+}$ devant l'unité et écrire :

$$C_{\text{H}^+} \approx \frac{-K_{\text{BHX}} + \sqrt{K_{\text{BHX}}^2 + 4 K_{\text{BH}^+} - K_{\text{BHX}}}}{2}$$

On peut mettre relation sous la forme :

$$C_{H^+} \approx \frac{1}{2} K_{BHX} \left(\sqrt{\frac{4 K_{BH^+}}{K_{BHX}} + 1} - 1 \right)$$

et si, comme dans nos mélanges, K_{BHX} est très petit devant K_{BH^+}

$$C_{H^+} \approx K_{BHX} \sqrt{\frac{K_{BH^+}}{K_{BHX}}}$$

c'est-à-dire

$$pH = \frac{1}{2} pK_{BHX} + \frac{1}{2} pK_{BH^+}$$

L'origine de l'échelle d'acidité $pQ = 0$ est décalée de la quantité $\frac{1}{2} pK_{BHX} - \frac{1}{2} pK_{BH^+}$.

Pour vérifier la relation précédente, nous avons calculé le pH des solutions lorsque les formes acide et basique du colorant sont égales. Nous comparons dans le tableau 18 ces valeurs calculées (pH_{cal}) à celles déterminées directement par potentiomètre (pH_{exp}).

Tableau 18

% H ₂ O	Base	1 ₁	1 ₂	1 ₅	1 ₆	1 ₇	1 ₈	1 ₁₁
4,7	pH_{exp}	1,75	2,70	1,92	1,98	2,82	1,65	1,75
	pH_{cal}	1,81	2,65	1,97	2	2,72	1,64	1,85
9,4	pH_{exp}	1,20	2,10	1,36	1,40	2,10	1,12	1,16
	pH_{cal}	1,20	2	1,35	1,40	2,18	1,12	1,22
18,7	pH_{exp}	0,72	-	0,90	0,90	1,65	0,70	0,72
	pH_{cal}	0,74	-	0,90	0,95	1,70	0,65	0,70

Les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales ne dépassent pas 0,1 et sont du même ordre que les erreurs possibles sur la valeur du pH mesuré.

IV - DETERMINATION DES CONSTANTES K_B^{HX} , K_{BHX} et K_{BH^+}

Nous avons choisi comme moyen d'étude la spectrophotométrie que nous combinerons à la potentiométrie pour les milieux moyennement dissociants. Nous rappellerons d'abord l'application de cette méthode aux milieux dissociants et très peu dissociants.

1° - Milieux dissociants

On suit spectrophotométriquement la réaction d'un acide H_3O^+ sur un indicateur coloré basique I selon



On détermine le rapport des formes acide et basique du colorant et on trace la courbe $\log \frac{C_I}{C_{IH^+}} = f(pH)$. C'est une droite de pente unité qui coupe l'axe des abscisses pour $C_I = C_{IH^+}$ et $pK_{IH^+} = pH$.

2° - Milieux peu dissociants

La méthode utilisée est identique, le proton étant remplacé par l'acide HX et l'ion IH^+ par la paire d'ions IH^+X^- . La courbe représentative de la fonction $\log \frac{C_I}{C_{IHX}} = f(pHX)$ permet de déterminer pK_I^{HX} ; en effet lorsque $C_I = C_{IHX}$ on a $pK_I^{HX} = pHX$.

Pour déterminer le pK^{HX} d'une base B incolore à l'aide d'un indicateur I on réalise des mélanges tampons $B+BHX$ et on trace la courbe représentative de la fonction $\log \left(\frac{C_I}{C_{IHX}} \right) = f \left(\log \frac{C_B}{C_{BHX}} \right)$; c'est une droite de pente unité. Lorsque $C_B = C_{BHX}$ on a :

$$\log \frac{C_B}{C_{BHX}} = pK_I^{HX} - pK_B^{HX}$$

Ayant déterminé auparavant pK_I^{HX} on en déduit pK_B^{HX} .

3° - Milieux moyennement dissociants

En présence d'acide HX le colorant peut exister à la fois sous forme d'ions IH^+ et de paires d'ions IH^+X^- et la seule grandeur accessible à l'expérience est le rapport $\frac{C_I}{C_{IH^+} + C_{IHX}}$ qui est égal à $Q/(C_{HX})_T$. On a :

$$\log \frac{C_I}{C_{IH^+} + C_{IHX}} = -pK^{HX} + \log \frac{C_{X^-} + K_{HX}}{C_{X^-} + K_{IHX}} - \log (C_{HX})_T$$

La fonction $\log \frac{C_I}{C_{IH^+} + C_{IHX}} = f \left[-\log (C_{HX})_T \right]$ ne sera représentée par une droite de pente unité que dans les deux cas suivants :

- $K_{HX} = K_{IHX}$ on peut alors déterminer pK_I^{HX}
- $C_{X^-} = \text{Cte}$ ceci peut être obtenu en ajoutant un grand excès de sel neutre MX.

- Etude du cas général

$$\frac{C_{IH^+} + C_{IHX}}{C_I} = \frac{C_{IH^+}}{C_I} + \frac{C_{IHX}}{C_I}$$

Introduisons dans cette relation les constantes K_{IH^+} et K_I^{HX} on a

$$\frac{C_{IH^+} + C_{IHX}}{C_I} = \frac{C_{H^+}}{K_{IH^+}} + \frac{C_{HX}}{K_I^{HX}}$$

Désignons par α le taux de dissociation de l'acide de concentration C .

On a :

$$C_{H^+} = \alpha C$$

$$C_{HX} = (1-\alpha) C$$

Portons ces relations dans l'équation précédente, il vient :

$$\log \frac{C_I}{C_{IH^+} + C_{IHX}} = - \log \left(\frac{\alpha}{K_{IH^+}} + \frac{1-\alpha}{K_I^{HX}} \right) - \log C$$

- Lorsque C tend vers zéro, α tend vers 1 et

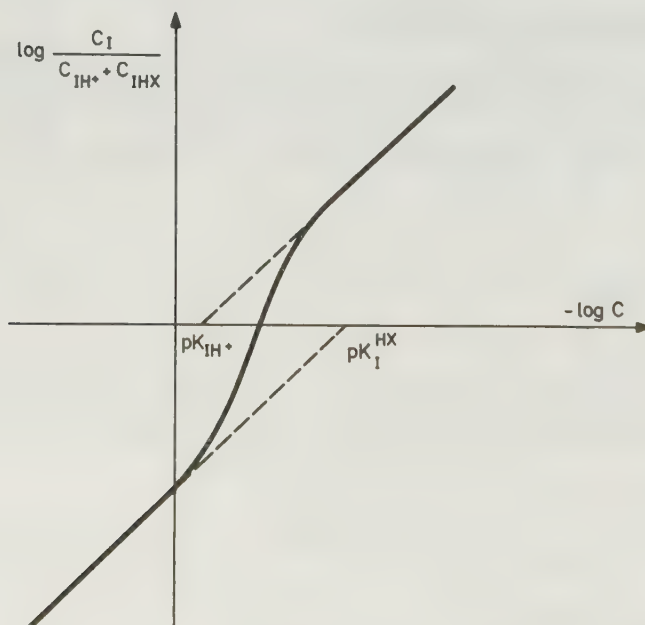
$$\log \frac{C_I}{C_{IH^+} + C_{IHX}} \text{ tend vers } - pK_{IH^+} - \log C$$

La variation de $\log \frac{C_I}{C_{IH^+} + C_{IHX}}$ en fonction de $-\log C$ tend, quand

$-\log C$ tend vers l'infini, vers une droite de pente 1.

- Lorsque C tend vers l'infini, α tend vers zéro et $\log \frac{C_I}{C_{IH^+} + C_{IHX}}$

tend vers $- pK_I^{HX} - \log C$.



Les intersections de ces deux droites avec l'axe des abscisses donnent respectivement pK_{IH^+} et pK_I^{HX} . Entre ces deux droites extrêmes, la courbe présente une pente supérieure à l'unité.

Pratiquement, les conditions opératoires ne nous permettront pas d'atteindre ces deux limites, d'où la nécessité de déterminer la concentration des ions H^+ et des paires d'ions H^+X^- par une méthode potentiométrique.

- Détermination de K_I^{HX} et K_{IH^+}

$$\frac{C_{IH^+} + C_{IHX}}{C_I \cdot C_{H^+}} = \frac{1}{K_{IH^+}} + \frac{C_{HX}}{C_{H^+}} - \frac{1}{K_I^{HX}}$$

Introduisons dans cette expression le taux de dissociation de l'acide, il vient :

$$\frac{C_{IH^+} + C_{IHX}}{C_I \cdot C_{H^+}} = \frac{1}{K_{IH^+}} + \frac{1}{K_I^{HX}} \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right)$$

La courbe représentative de la fonction $\frac{C_{IH^+} + C_{IHX}}{C_I \cdot C_{H^+}} = f\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$ doit être une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à $1/K_{IH^+}$ et la pente $1/K_I^{HX}$. Selon les conditions opératoires qui dépendent principalement de la force du couple acide-base étudié, on peut avoir deux cas particuliers :

- Lorsque C tend vers zéro, α tend vers 1 et

$$\frac{C_{IH^+} + C_{IHX}}{C_I \cdot C_{H^+}} \text{ tend vers } 1/K_{BH^+}$$

- Lorsque C tend vers l'infini, α tend vers zéro et

$$\frac{C_{IH^+} + C_{IHX}}{C_I \cdot C_{H^+}} \text{ tend vers } \frac{1}{K_I^{HX}} \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \text{ soit } \frac{1}{K_I^{HX}}$$

Nous avons pu de cette façon déterminer les constantes K_I^{HX} et K_{IH^+} dans les mélanges contenant 4,7 - 9,4 et 18,7 % d'eau.

- Détermination de K_{IHX}

La constante de dissociation de la paire d'ions peut se calculer à partir des autres constantes par la relation :

$$K_{IHX} = \frac{K_{HX} \cdot K_I^{HX}}{K_{IH^+}}$$

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour étudier l'influence de la structure des indicateurs sur les réactions acide-base, nous avons choisi des colorants appartenant à plusieurs familles :

- La famille des anilines ou colorants de Hammett

- I₁ ortho-nitroaniline
- I₂ para-nitroaniline
- I₃ méta-nitroaniline
- I₄ para-chloro-orthonitroaniline

- La famille des oxazines

I₅ bleu de crésyl brillant
I₆ bleu de Nil A

- La famille des triphénylméthanes

I₇ vert brillant
I₈ rhodamine B

- La famille des diazoïques

I₉ Soudan (III)
I₁₀ Soudan (IV)

et les colorants comme la safranine (I₁₁) et le bleu de méthylène (I₁₂).

A - Déterminations spectrophotométriques

Nous examinerons successivement le cas des milieux très peu dissociants, puis dissociants et enfin moyennement dissociants.

1° - Milieux très peu dissociants

Dans ces milieux, pour des concentrations d'acide de 10^{-2} à 10^{-3} M/l environ, on peut considérer que presque tout l'acide HX est sous forme non dissociée. Cependant pour des concentrations d'acide plus faibles nous avons tenu compte d'une part de la dissociation de l'acide HX et d'autre part de la fraction de colorant ayant réagi sur l'acide. On détermine alors la concentration de l'acide non dissocié par la relation :

$$C_{HX} = C_0 - C_{H^+} - \sum C_{IH^+}$$

C_0 étant la concentration initiale de l'acide et C_{IH^+} étant la concentration de la forme acide du colorant.

Dans ces conditions, les courbes représentatives de la fonction

$$\log \left(\frac{C_I}{\sum C_{IH^+}} \right) = f(-\log C_{HX})$$

sont des droites de pentes voisines de l'unité comme le montre la figure 15.

L'utilisation des mélanges tampons BHX/B nous a permis de déterminer le pK de bases non colorées et des indicateurs les plus basiques dans l'acide acétique anhydre : le tableau 19 montre les différences de pK obtenues entre l'urée (U) et divers colorants :

Tableau 19

Bases	U - I ₁	U - I ₅	U - I ₆	U - I ₇	U - I ₉
ΔpK	0,75	0,30	0,25	- 1,1	1,66

Nous avons groupé dans le tableau 20 les résultats obtenus dans les mélanges contenant de 0,01 à 2 % d'eau, avec l'acide HClO_4 .

Tableau 20

% H_2O	0,01	0,06	0,5	1	2
$\Delta\text{pK}_U - \text{I}_1$	0,75	0,75	1,1	1,1	1,15
pK_U	4,55	4,35	3,9	3,52	3,05

% H_2O	0,01	0,06	0,5	1	2
pK_{I_1}	3,80	3,40	2,72	2,30	1,86
pK_{I_5}	4,30	4,05	3,20	2,70	2,20
pK_{I_6}	4,30	4,05	3,25	2,75	2,15
pK_{I_7}	5,60	5,30	4,50	4	3,50
pK_{I_8}	3,70	3,40	2,65	2,10	1,50
pK_{I_9}	2,90	2,60	1,75	1,20	0,70
$\text{pK}_{\text{I}_{10}}$	2,70	2,40	1,50	0,90	0,45
$\text{pK}_{\text{I}_{11}}$	3,90	3,50	2,85	2,30	1,80
$\text{pK}_{\text{I}_{12}}$		4,10	3,3	2,70	2,1

Nous avons déterminé d'autre part le pK de différents acides non chargés HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , le bleu de thymol (BT), le bleu de bromothymol (BBT) et le bleu de bromophénol (BB Φ) par rapport à des bases non chargées. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 21.

Tableau 21

Acides	HC1O ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	HCl	HCl	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	BT	BBT	BBφ
Bases	I ₁	I ₁	I ₄	I ₁	I ₄	I ₁	I ₄	NaOAc	NaOAc	NaOAc
% H ₂ O	pK	pK	pK	pK	pK	pK	pK	pK	pK	pK
0,01	3,80	2,60		1,90	1,1					
0,05	3,40	2,40	1,56	1,90				2,50	3,78	3,10
0,5	2,72	2		1,82				2,38	3,82	3,16
1	2,30	1,80	1,15	1,75		- 1,3	- 2,4	2,25	3,86	3,18
2	1,86	1,55		1,60				2,13	3,88	3,28

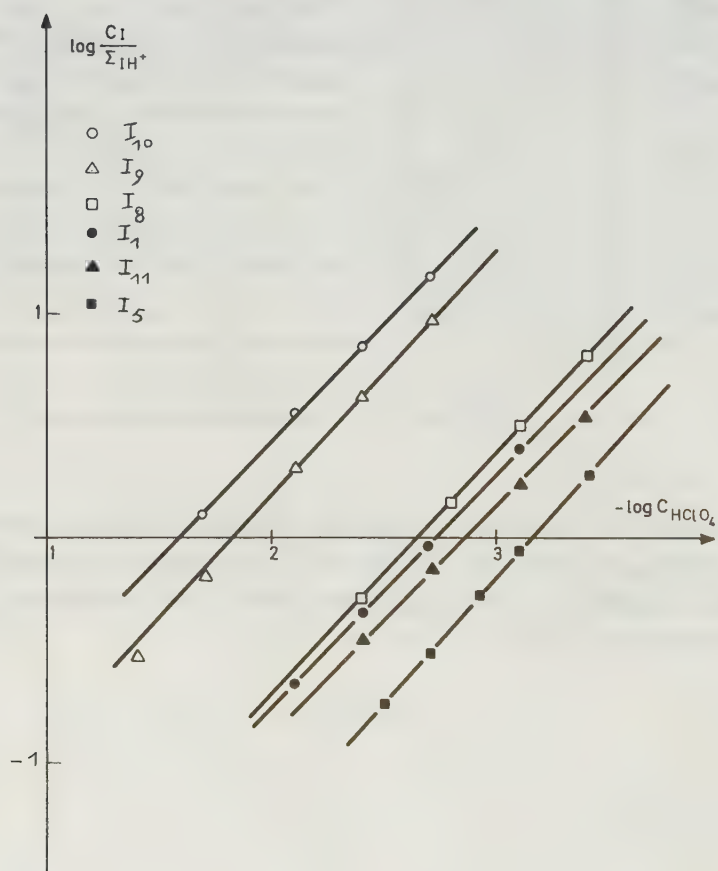


Figure 15 - Détermination de pK_B^{HX} dans le mélange à 0,5 % H₂O

2° - Milieux dissociants

Ces tableaux montrent que les constantes de réaction K_B^{HX} augmentent rapidement lorsque le pourcentage d'eau des mélanges s'accroît. Ainsi lorsque nous atteignons les milieux dissociants ($C_{H_2O} > 40 \%$) il est nécessaire d'ajouter des concentrations d'acide importantes pour mettre le colorant sous forme acide. Pour limiter l'influence de la force ionique, nous avons déterminé les pK pour des concentrations d'acide aussi faibles que possible, et compatibles avec les mesures spectrophotométriques. Dans ces conditions, les courbes représentatives de la fonction $\log \left(\frac{C_I}{C_{IH^+}} \right) = f(pH)$ tendent vers des droites de pente unité pour les concentrations d'acide les plus faibles, comme le montre la figure 16. Nous avons groupé dans le tableau 22 les pK de réaction entre l'acide perchlorique et quelques indicateurs colorés non chargés.

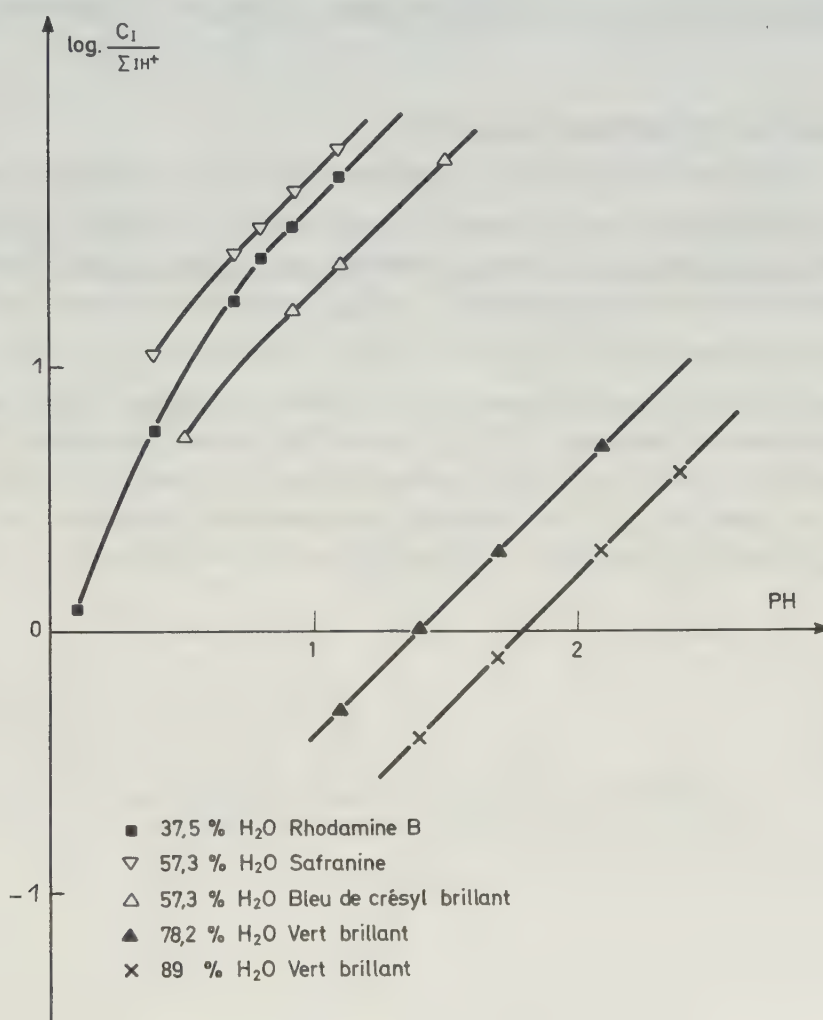


Figure 16 - Détermination de $pK_B^{HClO_4}$ de quelques colorants dans les mélanges dissociants

Tableau 22

% H ₂ O	I ₁	I ₂	I ₃	I ₅	I ₆	I ₇	I ₈	I ₁₁
37,5	- 0,50	0,95	2,43	- 0,40	- 0,43	0,90	- 0,65	- 0,60
57,3	- 0,50	0,77	2,30	- 0,35	- 0,33	1,05	- 0,60	- 0,70
78	- 0,38	0,80	2,32	- 0,20	- 0,1	1,40	- 0,33	- 0,70
89	- 0,30	0,93	2,38	+ 0,10	0,1	1,80	- 0,05	- 0,45
100	- 0,20	1	2,50	0,40	0,40	2,30	0,4	- 0,20

On trouve des résultats identiques pour les acides chlorhydrique et sulfurique.

3° - Milieux moyennement dissociants

Dans ces milieux les courbes représentatives de la fonction $\log \frac{C_I}{\Sigma C_{IH^+}} = f(-\log C)$ sont caractérisées par des pentes supérieures à l'unité, ce qui indique que l'acide existe à la fois sous forme d'ions et de paires d'ions (figures 17, 18, 19). Pour atteindre les constantes K_I^{HX} et K_{IH^+} nous avons tracé les courbes représentatives de la fonction $\frac{\Sigma C_{HI^+}}{C_I \cdot C_{H^+}} = f\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$ (figures 20, 21, 22). Dans le cas où le colorant existe essentiellement sous forme de paires d'ions (ex.: bleu de crésyl brillant dans le mélange à 4,7 % d'eau) la courbe passe par l'origine ; il est alors nécessaire d'utiliser des concentrations d'acide très faibles pour voir apparaître la forme IH^+ ; il en résulte une mauvaise précision sur la détermination du pK_{IH^+} . Nous discuterons de la précision de nos mesures en annexe expérimentale.

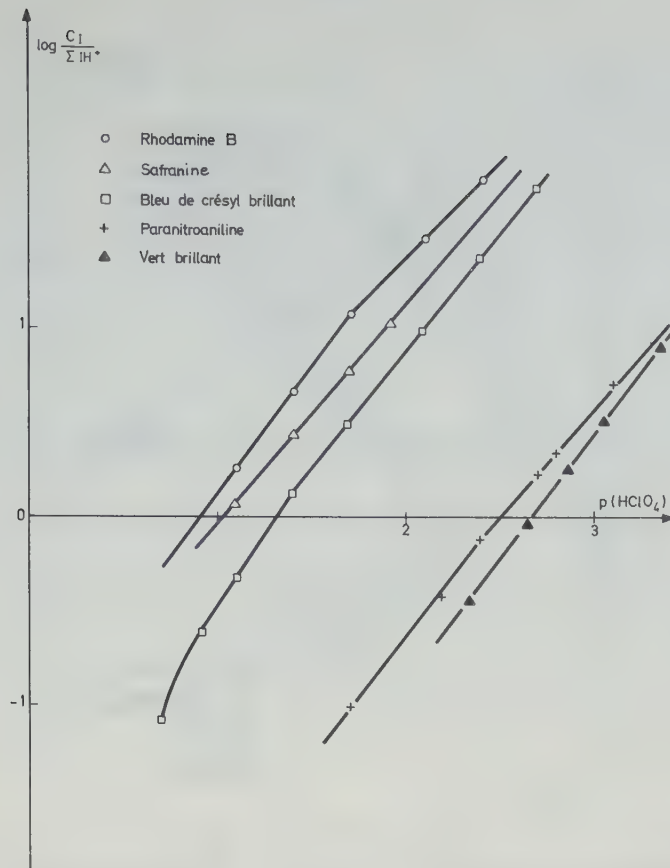


Figure 17 - Détermination de $pK_B^{HClO_4}$ dans le mélange contenant 4,7 % d'eau

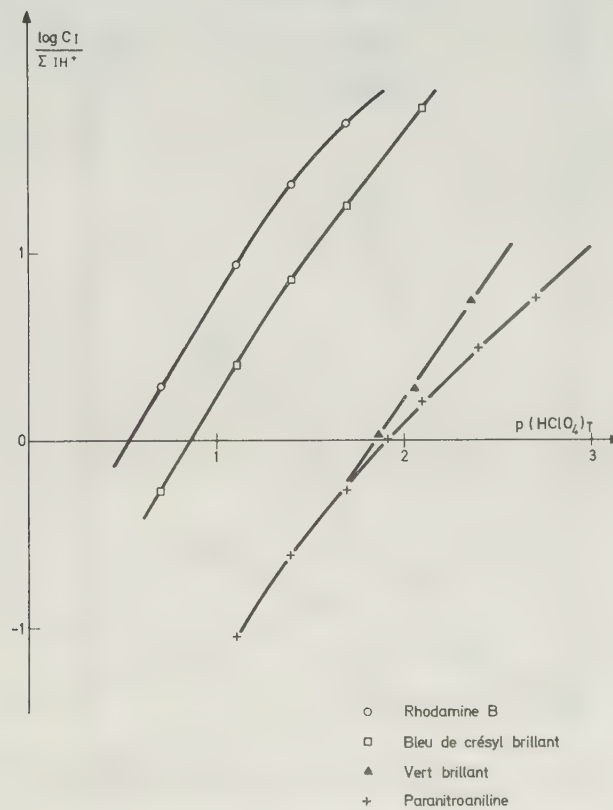


Figure 18 - Détermination de $pK_B^{HClO_4}$ dans le mélange contenant 9,4 % d'eau

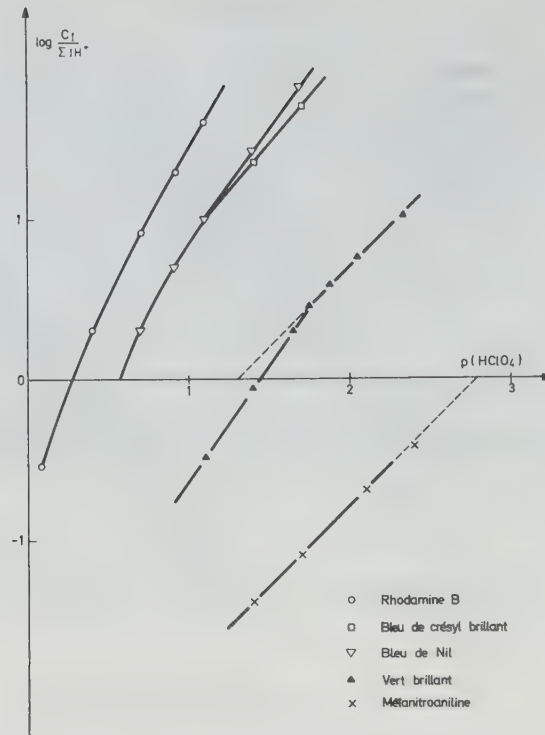


Figure 19 - Détermination de $pK_B^{HClO_4}$ dans le mélange contenant 18,7 % d'eau

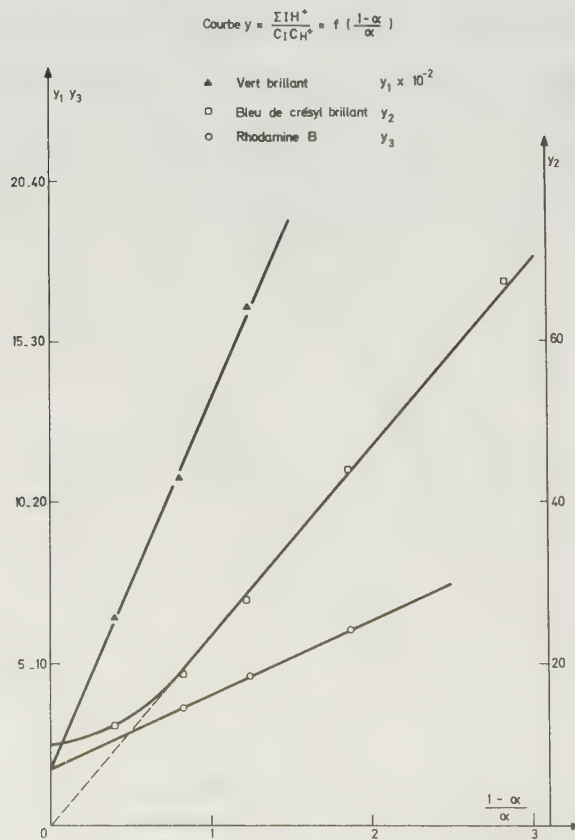


Figure 20 - Détermination de pK_{BH^+} dans le mélange contenant 4,7 % d'eau

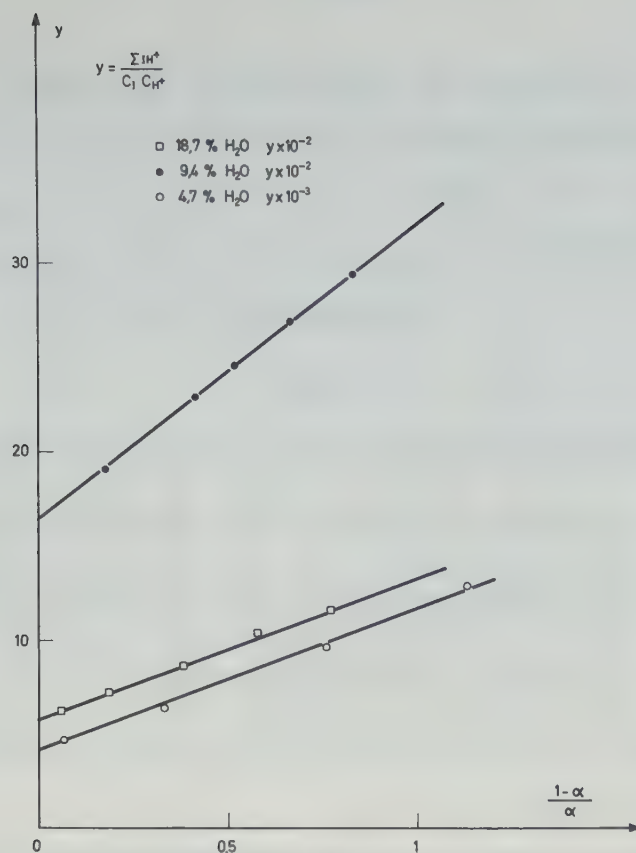


Figure 21 - Détermination de pK_{BH^+} de la nitro 4 aniline dans les mélanges contenant 4,7 , 9,4 et 18,7 % d'eau

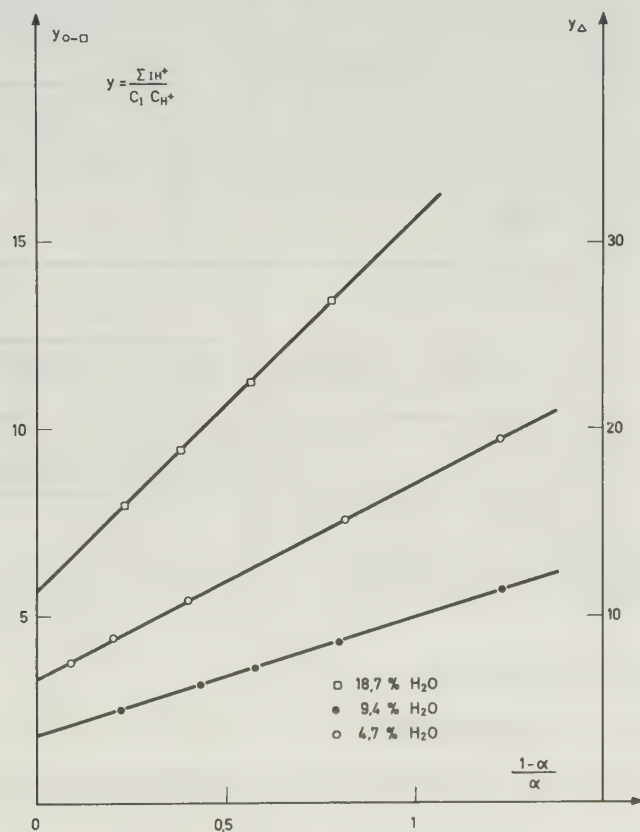


Figure 22 - Détermination de pK_{BH^+} de la nitro 2 aniline dans les mélanges contenant 4,7 , 9,4 et 18,7 % d'eau

Le tableau 23 rassemble les valeurs de $pK_I^{HClO_4}$, pK_{IH^+} et $pK_{IH^+ClO_4^-}$ cette dernière constante étant déduite de la relation :

$$pK_{IH^+ClO_4^-} = pK_I^{HClO_4} + pK_{HClO_4} - pK_{IH^+}$$

Tableaux 23

- Mélange à 4,7 % H₂O

Colorants	I ₁	I ₂	I ₃	I ₅	I ₆	I ₇	I ₈	I ₁₁
$pK_I^{HClO_4}$	1,02	2,70	3,80	1,35	1,40	3,05	0,67	1,10
pK_{IH^+}	0,82	2,40	3,65	0,90	0,90	2,25	0,53	0,80
$pK_{IH^+ClO_4^-}$	2,80	2,90	2,75	3,05	3,10	3,20	2,74	2,90

- Mélange à 9,4 % H₂O

Colorants	I ₁	I ₂	I ₃	I ₅	I ₆	I ₇	I ₈	I ₁₁
$pK_I^{HClO_4}$	0,50	2,10	3,20	0,80	0,90	2,45	0,35	0,55
pK_{IH^+}	0,30	1,90	3,20	0,35	0,40	1,60	0,05	0,20
pK_{IHCIO_4}	2,10	2,10	1,90	2,35	2,40	2,75	2,20	2,25

- Mélange à 18,7 % H₂O

Colorants	I ₁	I ₂	I ₃	I ₅	I ₆	I ₇	I ₈	I ₁₁
$pK_I^{HClO_4}$	0	1,80	2,90	0,30	0,40	1,90	-0,20	-0,10
pK_{IH^+}	-0,15	1,40	2,77	-0,10	-0,10	1,15	-0,50	-0,25
pK_{IHCIO_4}	1,65	1,90	1,63	1,90	2	2,25	1,80	1,65

B - Interprétation des résultats

1° - Milieux peu dissociants

Les tableaux 20 et 21 permettent de faire les constatations suivantes :

a) Les valeurs de pK_I^{HX} obtenues pour les acides perchlorique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique, diminuent d'autant plus rapidement que l'acide est plus fort. Ainsi, l'acide phosphorique est si faible que la variation de son pK est pratiquement nulle.

b) En considérant les réactions de $HClO_4$ avec les colorants de structure voisine, on obtient les différences de pK suivantes :

Tableau 24

% H_2O	0,01	0,06	0,5	1	2
$\Delta pK_{I_6-I_5}$	0,0	0,0	0,05	0,05	- 0,05
$\Delta pK_{I_9-I_{10}}$	0,20	0,20	0,25	0,30	0,25
$\Delta pK_{I_7-I_8}$	1,90	1,90	1,85	1,90	2

On voit que la différence de basicité entre ces indicateurs se conserve dans les milieux très peu dissociants.

c) Pour des bases colorées, de structure très différente, comme l'ortho-nitroaniline et le vert brillant, il apparaît une légère différence de basicité mais celle-ci est très peu importante (tableau 25).

Tableau 25

% H_2O	0,01	0,06	0,5	1	2
$\Delta pK_{I_7-I_1}$	1,80	1,90	1,78	1,70	1,64

Ainsi quelle que soit la structure de la base B on peut dire que la force relative des bases est conservée dans les milieux très peu dissociants.

2° - Milieus dissociants

Le tableau 22 montre :

a) que les acides perchlorique, sulfurique et chlorhydrique, donnent avec l'orthonitroaniline les mêmes valeurs de pK . On en déduit que ces trois acides sont forts dans les milieux considérés.

b) qu'avec l'acide perchlorique, les trois bases de structure voisine o, m et p nitroaniline ont une différence de basicité qui se conserve sensiblement.

c) qu'avec l'acide $HClO_4$ et des bases de structure différente il se produit une augmentation de la différence de basicité lorsque le pourcentage d'eau augmente.

Tableau 26

% H ₂ O	37,5	57,3	78,2	89	100
$\Delta pK_{I_7-I_8}$	1,55	1,65	1,73	1,85	1,90
$\Delta pK_{I_7-I_5}$	1,30	1,40	1,60	1,70	1,90
$\Delta pK_{I_8-I_{11}}$	- 0,05	0,10	0,37	0,40	0,60

Si conformément à la loi de Bjerrum nous admettons que les pK des couples acide-base du type BH⁺/B sont indépendants de la constante diélectrique du milieu, nous devons attribuer cette différence de basicité à la solvation des espèces. On sait en effet qu'elle varie considérablement selon la taille et la structure des composés:

Nous étudierons en détail cette influence au chapitre suivant.

3° - Milieux intermédiaires

Conformément à la théorie, nous avons trouvé pour pK_I^{HX} une valeur plus grande que pour pK_{IH^+} . Cette différence qui est parfois très faible peut cependant atteindre 0,7 unité de pK (vert brillant, mélange à 9,4 % d'eau) ; il en est naturellement de même pour les constantes K_{IHC10_4} et K_{HClO_4} . Il n'est donc pas possible d'affirmer, comme certains auteurs l'ont fait, que les constantes de dissociation de sels d'acide fort ayant un anion commun sont égales.

Chapitre V

CORRELATION ENTRE LES PROPRIETES CHIMIQUES DANS LES MELANGES EAU-ACIDE ACETIQUE

Ayant déterminé les différentes constantes de réaction acide-base dans les mélanges eau-acide acétique, nous nous proposons de les comparer entre elles pour tenter d'établir des corrélations simples entre les divers mélanges.

Nous étudierons tout d'abord l'influence du pouvoir dissociant du milieu et de la solvation sur les réactions acide-base, puis nous discuterons de la validité de la fonction H_0 de Hammett généralisée aux milieux peu dissociants et moyennement dissociants.

I - INFLUENCE DU POUVOIR DISSOCIANT

L'énergie de liaison entre deux ions de signes opposés est une fonction décroissante de la constante diélectrique ϵ : le rayon minimal d'approche des deux ions sera d'autant plus grand que ϵ sera plus élevée.

La comparaison des équilibres chimiques dans les mélanges eau-acide acétique est rendue délicate du fait que l'on considère successivement des milieux dissociants, moyennement dissociants et très peu dissociants. Les réactions acide-base ne font pas intervenir les mêmes espèces chimiques et les prévisions des réactions s'effectuent à partir d'échelles d'acidité de nature différente :

- échelle de pH pour les milieux dissociants,
- échelle de pHX pour les autres milieux.

Nous avons vu que dans les milieux moyennement dissociants c'est la constante K_B^{HX} qui représente le mieux l'acidité du solvant.

Les résultats expérimentaux obtenus sont résumés d'une façon synthétique sur le diagramme $pH^* = f(\frac{1}{\epsilon})$, pH^* désignant pH ou pHX selon le milieu (figure 23).

Pour tracer ce diagramme nous avons supposé que la force de l'o-nitraniline est invariable dans tous les mélanges (couple B/BH^+) et nous avons classé tous les couples acide-base par rapport à ce couple de référence. Cette hypothèse n'est exacte que si les modifications apportées par la solvation des différentes espèces restent faibles. Nous verrons que c'est précisément le cas des anilines.

Nous avons représenté la variation de la basicité des mélanges déduite de la variation de pK entre l'o-nitraniline et l'acide perchlorique, acide fort dans les mélanges étudiés. Cette variation représente le déplacement de la limitation apportée par le solvant vers les milieux acides. Elle fournit pour chaque solvant la position de l'origine de l'échelle d'acidité.

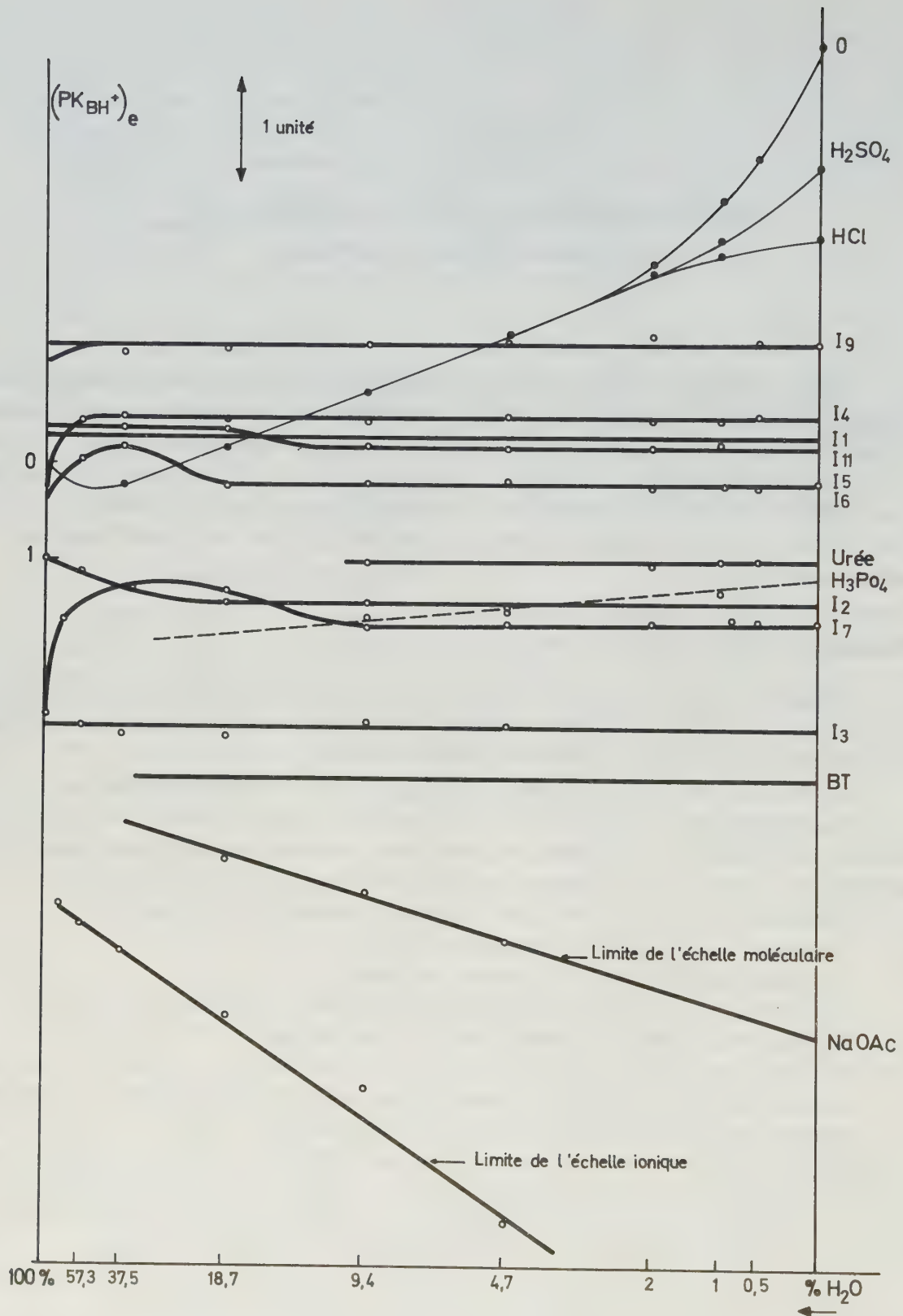


Figure 23 - Diagramme $\text{pH}^* = f\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$

La limite vers les milieux basiques a été repérée en utilisant des mélanges tampons acétate-perchlorate pour l'échelle moléculaire et les valeurs de produits ioniques pK_1 pour l'échelle ionique.

Pour la p-chloronitraniline et l'acide phosphorique nous avons utilisé les valeurs de J. ROCEK [21].

A partir des valeurs déterminées dans les mélanges nous avons classé la paranitraniline à $pHClO_4 = 5,4$ et la méta-nitraniline à $pHClO_4 = 6,6$ dans l'acide acétique anhydre.

- Discussion des résultats

Le classement relatif des bases non chargées se conserve à $\pm 0,1$ unité de pK près dans les mélanges contenant jusqu'à 9,4 % d'eau, quelle que soit la structure du colorant étudié.

Dans les mélanges contenant plus de 9,4 % d'eau, la différence de basicité augmente avec le pourcentage d'eau et dépend de la structure des indicateurs colorés :

- Cette différence est faible dans un grand nombre de mélanges pour les colorants I_2 , I_3 , I_4 , I_8 , I_9 et I_{11} .

- Par contre, on observe des écarts importants pour le vert brillant (I_7) et le bleu de crésyl brillant (I_5) comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau 27

% H_2O	18,7	37,5	57,3	78,2	89
ΔpK_{I_7}	1,40	1,50	1,60	1,75	2,10
ΔpK_{I_5}	0,1	0,10	0,20	0,40	0,60

Une autre constatation s'impose : la courbe de variation des pK_{BH^+} en fonction du pourcentage d'eau (figure 24) présente un minimum qui a été également observé par de nombreux auteurs dans divers mélanges eau-solvants [52], [53], [47]. La différence entre ce pK_{BH^+} minimal et celui obtenu dans l'eau pure est une fonction de la nature du colorant (tableau 28).

Tableau 28

Base	I_1	I_2	I_3	I_7	I_8	I_5	I_6
ΔpK	0,30	0,20	0,20	1,30	1,20	0,80	0,80

Pour des indicateurs colorés appartenant à la même famille, l'écart est sensiblement le même.

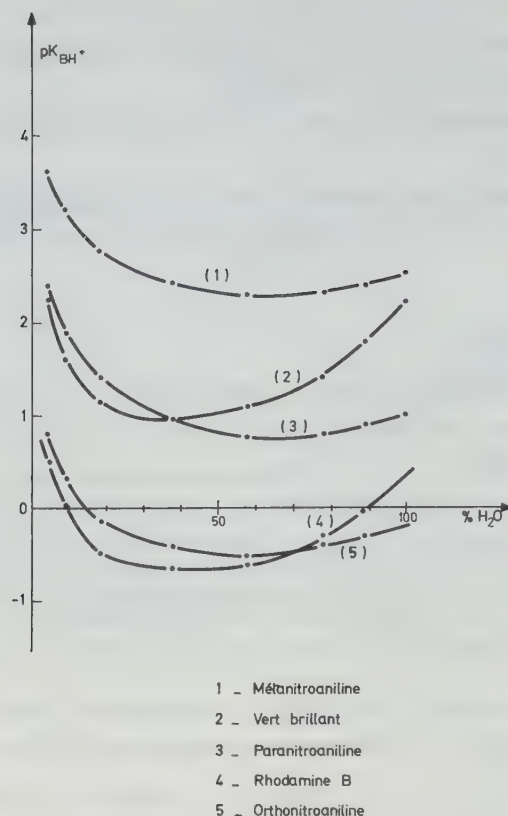


Figure 24 - Variation de pK_{BH^+} avec le pourcentage d'eau

II - INFLUENCE DE LA SOLVATATION

Lorsque l'on considère l'action d'un mélange hydro-organique sur une réaction du type



l'influence du solvant s'exerce sur les molécules B et sur les ions H^+ et BH^+ . Il y a donc lieu de considérer à la fois la solvation des molécules et celle des ions. Depuis déjà fort longtemps de nombreux chercheurs se sont proposés d'interpréter la variation des constantes de dissociation en fonction de l'effet de solvant en cherchant à chiffrer quantitativement les interactions ions-solvant, molécules-solvant et ions-ions des solutés. Ces interactions sont très complexes et bien souvent, faute de pouvoir les évaluer toutes, on se contente d'étudier les deux dernières.

1° - Evaluation des interactions ioniques

Ces interactions peuvent se calculer à l'aide de différentes théories électrostatiques. Les méthodes utilisées reposent toutes sur la formule de Born : l'enthalpie libre correspondant au passage du vide à la solution d'un ion sphérique de rayon r et de charge Z est donnée par la relation :

$$\Delta G = - \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{(Ze)^2}{2r}$$

ϵ étant la constante diélectrique du milieu et e la charge de l'électron.

A partir de cette équation, BJERRUM [54] a proposé une règle très simple pour l'étude de la variation des constantes de dissociation avec le milieu. Ainsi pour un acide BH^+ on peut écrire :

$$\Delta pK = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2,303 \cdot kT} \left(\frac{1}{r_{H^+}} - \frac{1}{r_{BH^+}} \right) \Delta \frac{1}{\epsilon}$$

k désignant la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Dans cette formule on considère que la variation d'enthalpie libre de la réaction de dissociation lors du changement de milieu est uniquement la somme des variations des enthalpies libres de solvation des ions produits.

Nous avons comparé dans le tableau 29 les valeurs de ΔpK calculées par la formule de Born aux valeurs expérimentales.

Tableau 29

% H_2O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
ΔpK_{I_1}	1,02	0,50	0,05	- 0,20	- 0,30	- 0,18	- 0,10
ΔpK_{I_2}	1,40	0,90	0,40	- 0,05	- 0,23	- 0,20	- 0,07
ΔpK_{I_3}	1,15	0,70	0,27	- 0,07	- 0,20	- 0,18	- 0,12
$(\Delta pK)_{cal}$	4,32	3,16	1,81	0,82	0,39	0,16	0,06

Pour effectuer nos calculs nous avons choisi $r_{H^+} = 1,7 \text{ \AA}$ et $r_{BH^+} = 5 \text{ \AA}$. Ces calculs ne peuvent être qu'approchés puisqu'on ne connaît pas avec précision la valeur des rayons ioniques. D'autre part, l'équation de Born a été établie pour des ions parfaitement sphériques et pour une distribution homogène de la charge électrique à la surface de l'ion ; il est fort probable que ces conditions ne sont pas respectées pour les ions organiques.

On voit cependant que dans les milieux dissociants la différence $(\Delta pK)_{exp} - (\Delta pK)_{cal}$ reste sensiblement constante pour un solvant donné. Il est fort probable que les interactions entre les molécules des nitroanilines (colorants de même taille et de structure identique) et celles du solvant sont du même ordre de grandeur.

De même pour la rhodamine B et le vert brillant qui sont des triphényl-méthanes le tableau ci-dessous montre que les ΔpK sont très voisins.

Tableau 30

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
ΔpK_{I_8}	0,11	- 0,37	- 0,92	- 0,07	- 1,02	- 0,75	- 0,47
ΔpK_{I_7}	0,05	- 0,06	- 1,05	- 1,25	- 1,10	- 0,80	- 0,40

Si comme il semble normal de le supposer, le rayon ionique des ions de ces colorants est plus grand que celui des nitroanilines, on devrait obtenir pour les ΔpK des valeurs supérieures, ce que l'expérience ne confirme pas.

Ainsi dans les mélanges eau-acide acétique on ne peut pas considérer que l'effet de solvant observé expérimentalement est la somme d'un terme constant caractéristique des propriétés chimiques du solvant et d'un terme d'origine électrostatique.

2° - Influence du terme Γ_B

Les théories électrostatiques ne tiennent aucun compte des molécules neutres B. IZMAÏLOV a montré que la variation de solvation des molécules neutres contribue pour une part importante aux phénomènes de dissociation.

a) - Détermination des coefficients d'activité de solvation

La constante $(K_{BH^+})_S$ de l'équilibre $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$ est reliée à sa constante dans l'eau $(K_{BH^+})_e$ par la relation :

$$(pK_{BH^+})_S = (pK_{BH^+})_e + \log \Gamma_B + \log \Gamma_{H^+} - \log \Gamma_{BH^+}$$

On peut essayer d'évaluer les différents termes de cette relation. Les valeurs de $\log \Gamma_B$ ont été déterminées à partir de mesures de solubilité de la molécule B dans les mélanges à 25°C. Le terme $\log \Gamma_{H^+}$ a été calculé à partir des potentiels normaux $E_{H_2}^0$ du système H^+/H_2 par rapport au potentiel normal du ferrocène supposé, par hypothèse, invariable dans tous les milieux. Enfin $\log(\Gamma_{BH^+})^{el}$ a été calculé approximativement par l'équation de Born.

b) - Résultats expérimentaux

Nous les avons groupés dans les tableaux 31.

Tableaux 31

O.nitroaniline

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
- logΓ _B	+ 2,31	+ 2,27	2,14	1,78	1,28	0,69	0,33
log(Γ _{BH⁺}) ^{é1}	2,22	1,59	0,93	0,42	0,20	0,08	0,03
logΓ _{H⁺}	3,2	2	1,1	- 0,35	- 0,42	- 0,12	- 0,02
log $\frac{\Gamma_B \cdot \Gamma_{H^+}}{(\Gamma_{BH^+})^{\acute{e}1}}$	- 1,33	- 1,86	- 1,97	- 2,55	- 1,90	- 0,89	- 0,38

M.nitroaniline

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
- logΓ _B	2,10	2,07	2	1,70	1,32	0,72	0,47
log $\frac{\Gamma_B \cdot \Gamma_{H^+}}{(\Gamma_{BH^+})^{\acute{e}1}}$	- 1,12	- 1,66	- 1,83	- 2,47	- 1,94	- 0,98	- 0,52

P.nitroaniline

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
- logΓ _B	1,93	1,93	1,87	1,61	1,21	0,68	0,35
log $\frac{\Gamma_B \cdot \Gamma_{H^+}}{(\Gamma_{BH^+})^{\acute{e}1}}$	- 0,95	- 1,52	- 1,70	- 2,38	- 1,83	- 0,88	- 0,40

Safranine

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
- logΓ _B	0,05	0,008	0,33	0,44	0,30	0,04	0,02

Rhodamine B

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
- logΓ _B	1,1	1,11	1,11	1,18	1,09	0,82	0,66

c) - Discussion des résultats

Ces résultats montrent non seulement que l'on ne peut pas négliger le terme $\log \Gamma_B$ devant $-\log \Gamma_{BH^+}$ mais aussi que la seule considération du coefficient de solvation de la molécule B ne permet pas d'interpréter la variation de pK et en particulier le minimum. Les mélanges eau-acide acétique diffèrent ainsi des mélanges eau-solvant basique pour lesquels il existe une analogie entre le sens de variation du pK et celui de $\log \Gamma_B$ [47],[55].

Les écarts entre ΔpK et $\log \frac{\Gamma_B \cdot \Gamma_{H^+}}{\Gamma_{BH^+}}$ sont considérables, surtout dans les milieux riches en acide acétique. L'erreur la plus importante sur les valeurs calculées provient du terme $\log \Gamma_{BH^+}$ dont l'évaluation est purement d'origine électrostatique. La différence $\Delta pK - \log \frac{\Gamma_B \cdot \Gamma_{H^+}}{\Gamma_{BH^+}}$ représenterait alors la contribution de la partie non électrostatique du terme $\log \Gamma_{BH^+}$:

$$- \log (\Gamma_{BH^+})^{\text{non él.}} = \Delta pK - \log \frac{\Gamma_B \cdot \Gamma_{H^+}}{(\Gamma_{BH^+})^{\text{él.}}}$$

Nous avons groupé dans le tableau 32 les valeurs de $-\log (\Gamma_{BH^+})^{\text{non él.}}$ pour les nitroanilines.

Tableau 32

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
$-\log (\Gamma_{BH^+})_{I_1}^{\text{non él.}}$	2,35	2,36	2,02	2,35	1,60	0,71	0,28
$-\log (\Gamma_{BH^+})_{I_2}^{\text{non él.}}$	2,35	2,42	2,10	2,33	1,60	0,68	0,33
$-\log (\Gamma_{BH^+})_{I_3}^{\text{non él.}}$	2,27	2,36	2,10	2,40	1,74	0,74	0,40

Nous avons comparé dans le tableau 33 les valeurs $\Delta(pK - \log \Gamma_B)$ entre l'orthonitroaniline et les colorants I₂, I₃, I₈ et I₁₁ :

Tableau 33

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
$\Delta(\text{pK} - \log \Gamma_B)_{I_2}$	- 1,20	- 1,25	- 1,28	- 1,18	- 1,20	- 1,17	- 1,25
$\Delta(\text{pK} - \log \Gamma_B)_{I_3}$	- 2,62	- 2,70	- 2,78	- 2,75	- 2,84	- 2,73	- 2,82
$\Delta(\text{pK} - \log \Gamma_B)_{I_8}$	1,50	1,41	1,38	0,85	0,29	- 0,18	- 0,58
$\Delta(\text{pK} - \log \Gamma_B)_{I_{11}}$	2,28	2,29	1,91	1,54	1,18	0,97	0,51

On constate que $\Delta(\text{pK} - \log \Gamma_B)$ est sensiblement constante dans tous les mélanges pour la para (I_2) et la métanitraaniline (I_3) colorants possédant le même groupement fonctionnel et ayant la même structure que l'ortho-nitroaniline. Par contre, cette différence varie d'une façon importante pour les colorants de structures différentes de celle des nitroanilines comme la rhodamine B (I_8) et la safranine (I_{11}). On peut donc écrire pour les nitroanilines la relation :

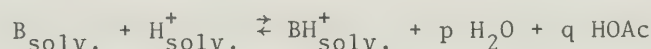
$$\log \frac{\Gamma_{H^+}}{\Gamma_{BH^+}} = \text{Cte}$$

et
$$\log \Gamma_{B_1H^+} = \log \Gamma_{B_2H^+} = \log \Gamma_{B_3H^+}$$

Tous ces résultats soulignent l'importance du terme Γ_B .

3° - Variation de pK_{BH^+} avec l'activité de l'eau et celle du solvant organique

Pour déterminer la variation de pK_{BH^+} en fonction de l'activité des deux constituants dans les divers mélanges, nous avons supposé que toutes les espèces peuvent être solvatées à la fois par l'eau et par l'acide acétique selon l'équilibre :



défini par la constante thermodynamique K_T :

$$K_T = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}} \cdot \frac{1}{a_{H_2O}^p \cdot a_{HOAc}^q}$$

D'où l'on tire :

$$\text{pK}_{BH^+} = \text{pK}_T - p \log a_{H_2O} - q \log a_{HOAc} \quad (1)$$

Nous avons tenté de vérifier cette équation en cherchant les valeurs de p qui satisfont à la variation linéaire de la quantité $\text{pK}_{BH^+} + p \log a_{H_2O}$ en fonction du logarithme de l'activité de l'acide acétique. Pour cette étude, les valeurs de pK_{BH^+} utilisées ont été calculées dans l'échelle des fractions molaires

(Cf. annexe expérimentale). La figure 25 représente les courbes obtenues pour différentes valeurs de p dans le cas de la méta-nitroaniline ; les valeurs de q correspondantes sont données par la pente de ces droites (figure 26). Nous avons groupé dans le tableau 34 les valeurs de p et q pour les colorants étudiés :

Tableau 34

	I_1	I_2	I_3	I_5	I_7	I_8	I_{11}
p	2,2	2,5	2	2,6	3	2,4	2,5
q	0,6	0,4	0,4	1	1,4	1,1	0,6

Négligeant la solvatation par l'eau dans les mélanges eau-méthanol, eau-isopropanol et de nombreux autres solvants, GABORIAUD [47] a vérifié une formule analogue avec $p = 1$ et q étant un nombre entier.

Il est important de remarquer que si on cherche à vérifier la relation (1) uniquement dans les milieux dissociants, on obtient pour p les valeurs entières suivantes :

Tableau 35

	I_1	I_2	I_3	I_5	I_7	I_8	I_{11}
p	2	3	2	3	3	3	3
q	0,6	0,5	0,4	1	1,4	1,1	0,6

4° - Variation de $\log \Gamma_B$ avec l'activité de l'eau et celle de l'acide acétique

Par définition, le terme $\log \Gamma_B$ est lié directement à la solubilité de la base B dans l'eau et dans les mélanges ; il doit donc être une fonction de l'activité de l'eau et de celle de l'acide acétique.

Si la molécule B est solvatée à la fois par l'eau et par l'acide acétique, on peut essayer de trouver une relation de la forme :

$$\log \Gamma_B = \text{Cte} - p \log (a_{H_2O})_S^e - q \log (a_{HOAc})_S^e \quad (2)$$

Pour vérifier cette relation on donne à p des valeurs telles que la quantité $\log \Gamma_B + p \log (a_{H_2O})_S$ varie linéairement avec le logarithme de l'activité de l'acide acétique. La figure 27 représente les courbes obtenues pour les nitroanilines, la rhodamine B et la saframine. Les valeurs de q sont données par la pente des droites. Nous avons groupé dans le tableau 36 les valeurs de p, q et de la Cte. $\log \Gamma_B$ est exprimé dans l'échelle des fractions molaires.

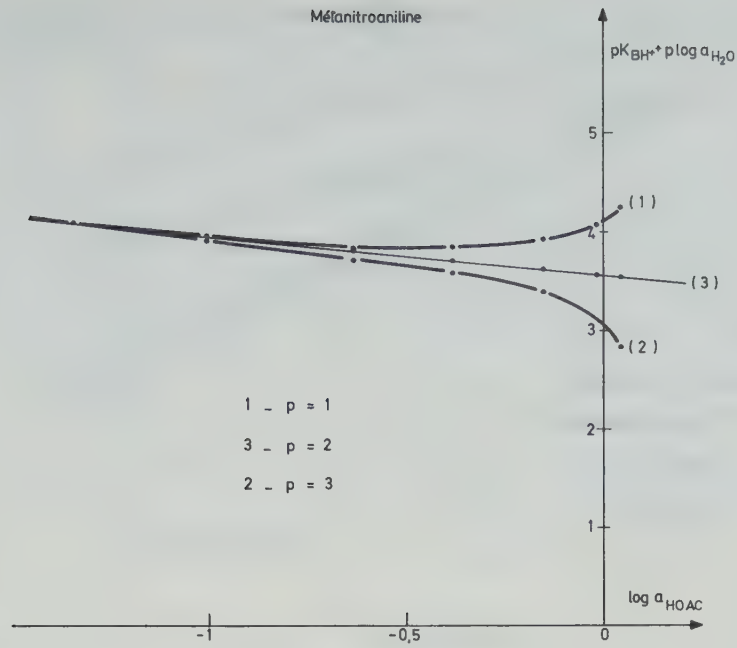


Figure 25

Courbes $pK + p \log a_{H_2O} = f(\log a_{HOAC})$

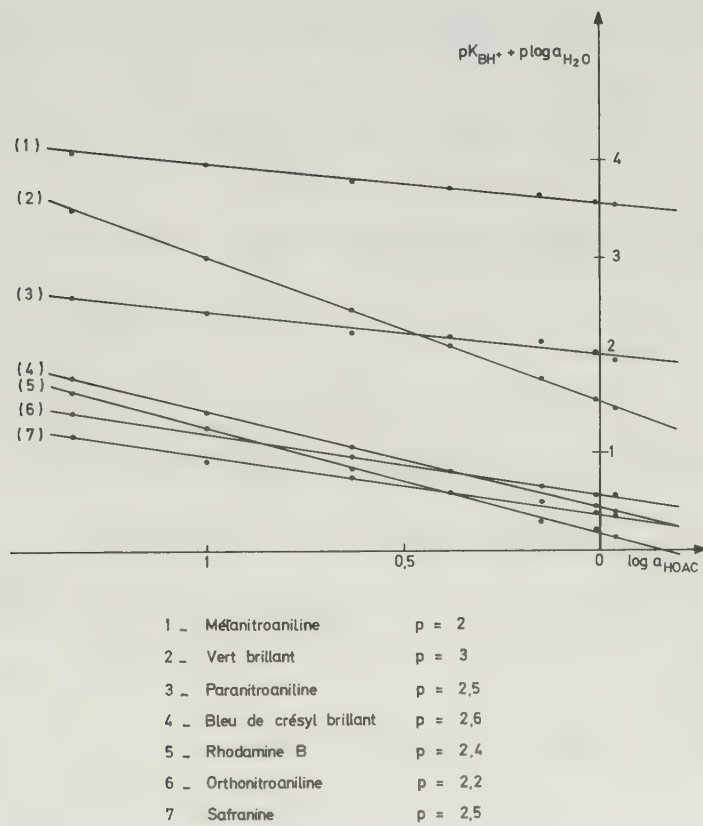


Figure 26

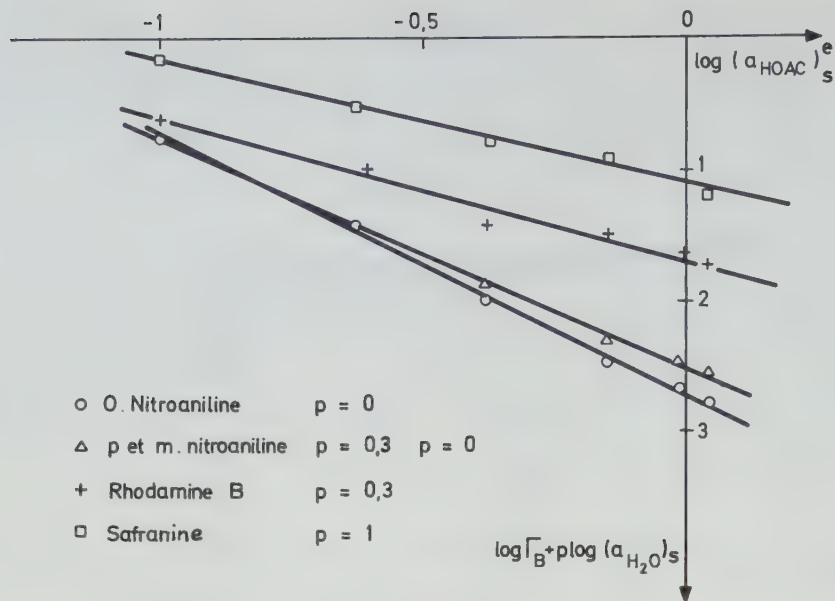


Figure 27

Tableau 36

	I_1	I_2	I_3	I_8	I_{11}
p	0	0,3	0	0,3	1
q	2	1,7	1,7	0,7	1
Cte	- 2,72	- 2,52	- 2,54	- 1,70	- 1,1

Pour un même groupement fonctionnel (NH_2) la solvation des molécules dépend de la position du substituant (NO_2) par rapport à ce groupe.

La nature de la molécule B a une influence considérable sur la solvation. Alors que les nitroanilines sont solvatées d'une façon prépondérante par l'acide acétique ($p=0$), la solvation de la rhodamine B et de la safranine dépend à la fois de l'activité de l'eau et de celle du solvant organique. Ces diverses influences sont traduites globalement par les nombres p et q .

5° - Variation de la solvation des ions H^+ , H_3O^+ et BH^+

La connaissance de pK_{BH^+} et de $\log \Gamma_B$ dans tous les mélanges rend possible le calcul de $\Gamma_{\text{H}^+}/\Gamma_{\text{BH}^+}$ et de $\Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}/\Gamma_{\text{BH}^+}$ à partir des relations :

$$R = \log \frac{\Gamma_{\text{H}^+}}{\Gamma_{\text{BH}^+}} = (pK_{\text{BH}^+})_S - (pK_{\text{BH}^+})_e - \log \Gamma_B \quad (3)$$

$$R' = \log \frac{\Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{BH^+}} = (pK_{BH^+})_S - (pK_{BH^+})_e - \log \Gamma_B + \log (a_{H_2O})_S^e \quad (4)$$

les valeurs de R et R' pour différents colorants sont groupées dans le tableau 37.

Tableau 37

Base	% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
I ₁	R	3,33	2,77	2,20	1,59	0,99	0,52	0,25
	R'	2,63	2,30	1,94	1,47	0,92	0,49	0,23
I ₂	R	3,32	2,83	2,28	1,56	0,98	0,47	0,29
	R'	2,62	2,36	2,02	1,44	0,91	0,44	0,27
I ₃	R	3,25	2,77	2,27	1,63	1,12	0,54	0,37
	R'	2,55	2,30	2,01	1,51	1,05	0,51	0,35
I ₈	R	1,24	0,76	0,21	0,14	0,10	0,10	0,23
	R'	0,54	0,29	-0,05	0,02	0,03	0,07	0,81
I ₁₁	R	1,05	0,49	0,29	0,05	-0,19	-0,45	-0,26
	R'	0,35	0,02	0,03	-0,07	-0,26	-0,48	-0,28

En comparant les relations (3) et (4) aux expressions (1) et (2) on obtient :

$$\log \frac{\Gamma_{H^+}}{\Gamma_{BH^+}} = Cte - p \log (a_{H_2O})_S^e + q \log (a_{HOAc})_S^e$$

$$\log \frac{\Gamma_{H_3O^+}}{\Gamma_{BH^+}} = Cte + (1 - p) \log (a_{H_2O})_S^e + q (a_{HOAc})_S^e$$

Le tableau 38 donne les valeurs des constantes et des paramètres p et q.

Tableau 38

	I ₁	I ₂	I ₃	I ₈	I ₁₁
Cte	1,79	1,80	1,86	- 0,28	- 0,18
p	2,2	2,2	2	2,1	1,5
q	1,4	1,3	1,3	- 0,3	0,3

Pour les mélanges contenant de 18,7 % à 78,2 % d'eau, c'est-à-dire pour

- $1 < \log \{a_{\text{HOAc}}\}_S^e < -0,1$, la relation suivante est vérifiée :

$$\log \frac{\Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\Gamma_{\text{BH}^+}} = \text{Cte} + q \log \{a_{\text{HOAc}}\}_S^e$$

Cette variation est représentée sur la figure 28.

Le tableau 37 nous montre que les rapports R et R' varient beaucoup selon la nature du colorant : ils sont très voisins pour les nitroanilines mais très différents de ceux obtenus pour la rhodamine B et la safranine (I_8 et I_{11}). Pour ces deux derniers colorants, R et R' sont voisins de zéro c'est-à-dire que :

$$\frac{\Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\Gamma_{\text{BH}^+}} \approx 1$$

l'expression du $(pK_{\text{BH}^+})_S$ devient alors :

$$(pK_{\text{BH}^+})_S \approx (pK_{\text{BH}^+})_e + \log \Gamma_B - \log \{a_{\text{H}_2\text{O}}\}_S^e$$

Nous avons comparé sur la figure 29 les valeurs expérimentales de $(pK_{\text{BH}^+})_S$ aux valeurs calculées par la relation précédente : on trouve un accord satisfaisant, particulièrement pour la rhodamine B.

Une étude analogue dans les mélanges eau-méthanol [47] a montré que pour les méta et para nitroanilines le rapport $\Gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}/\Gamma_{\text{BH}^+}$ est voisin de l'unité contrairement à ce que nous avons observé dans les mélanges eau-acide acétique.

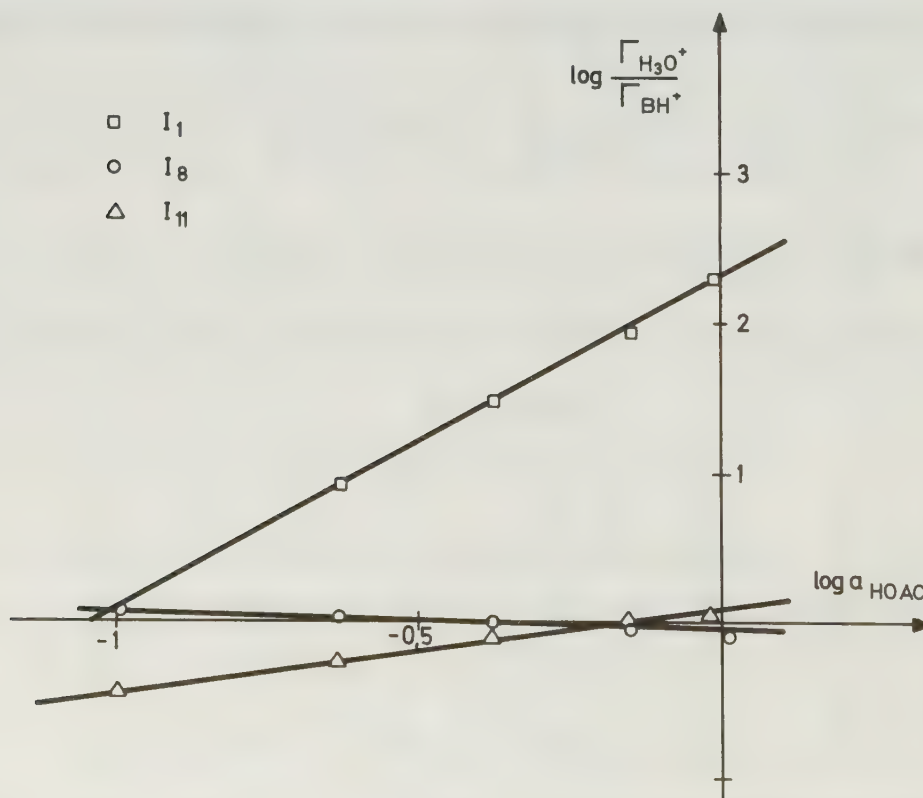


Figure 28

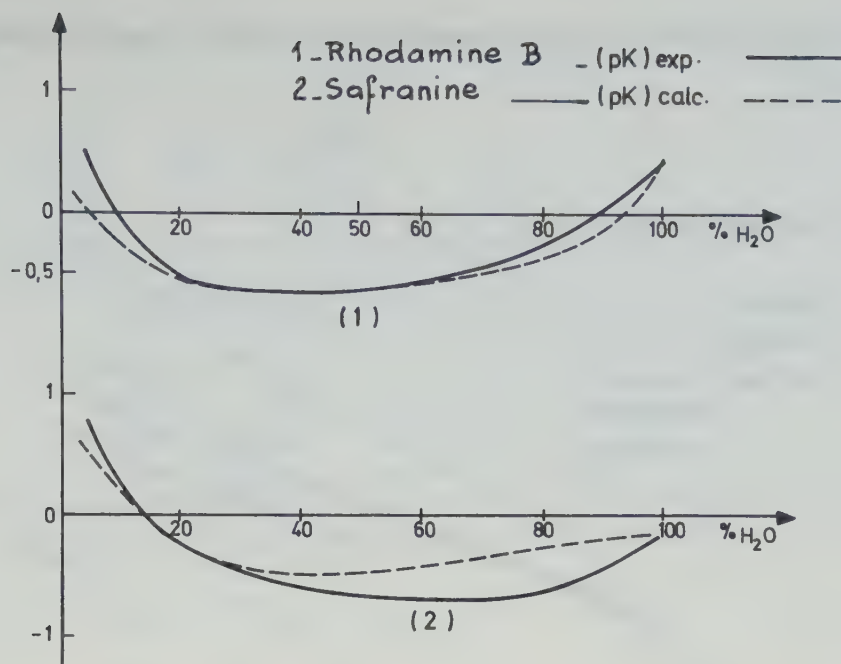


Figure 29 - Comparaison entre (pK_{BH^+}) calc. et (pK_{BH^+}) exp.

Ayant déterminé $\log \Gamma_{H^+}$ par des mesures électrochimiques (Cf. chapitre V); nous pouvons calculer $\log \Gamma_{BH^+}$ à partir de l'expression :

$$\log \Gamma_{BH^+} = (pK_{BH^+})_e - (pK_{BH^+})_s + \log \Gamma_B + \log \Gamma_{H^+}$$

Les résultats sont donnés dans le tableau 39.

Tableau 39

Base	% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
I ₁	$\log(\Gamma_{BH^+})$	- 0,13	-0,75	- 0,99	- 1,93	- 1,40	- 0,63	- 0,25
I ₂	$\log(\Gamma_{BH^+})$	- 0,13	0,83	- 1,17	- 1,91	- 1,40	- 0,60	- 0,30
I ₃	$\log(\Gamma_{BH^+})$	- 0,05	0,77	- 1,17	- 1,98	- 1,54	- 0,66	- 0,37
I ₈	$\log(\Gamma_{BH^+})$	1,95	1,24	0,89	- 0,49	- 0,52	- 0,22	- 0,25
I ₁₁	$\log(\Gamma_{BH^+})$	2,15	1,51	0,81	- 0,40	- 0,23	0,33	0,24

La figure 30 montre une certaine analogie entre la variation de $\log \Gamma_{BH^+}$ et celle de $\log \Gamma_{H^+}$ ou $\log \Gamma_{H_3O^+}$. Comme pour la molécule B, la solvation des ions BH^+ dépend de la nature de la base. Les ions BH^+ correspondant aux nitroanilines sont plus solvatés dans les mélanges que dans l'eau alors que pour la rhodamine B

et la safranine les ions BH^+ sont nettement moins solvatés dans les mélanges riches en acide acétique.

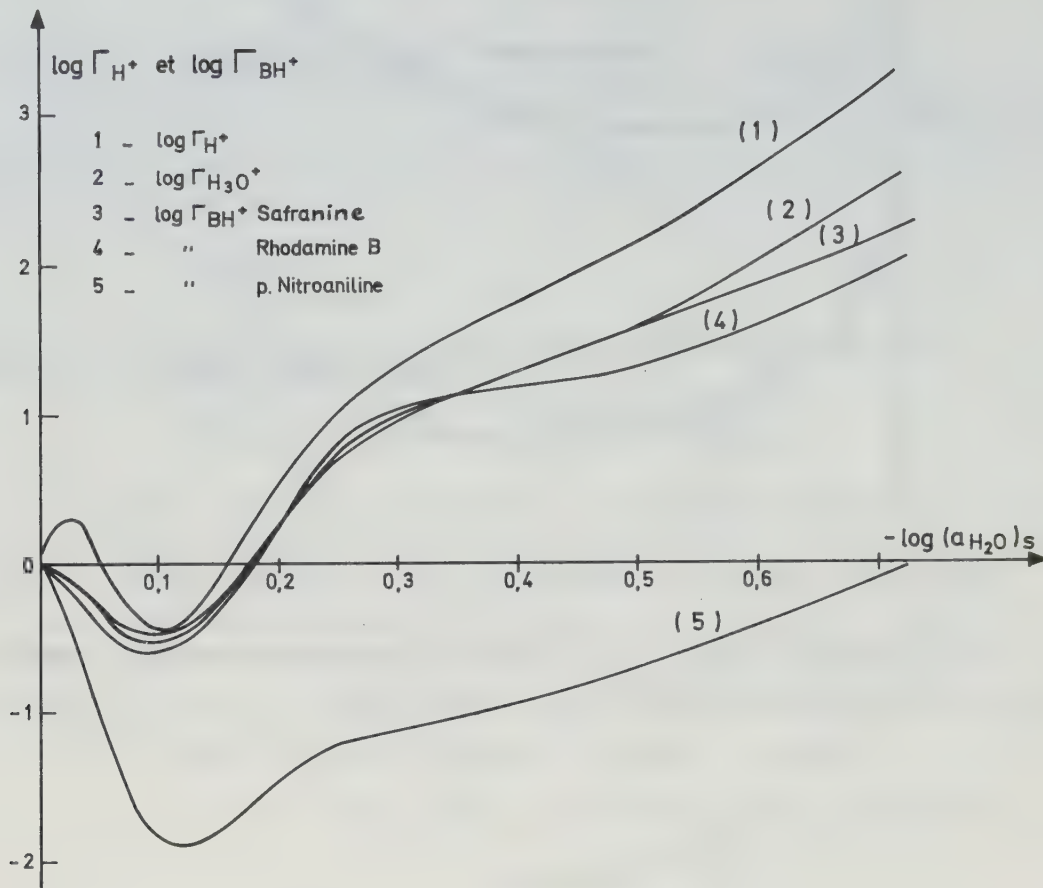


Figure 30 - Variation de $\log \Gamma_{H^+}$, $\Gamma_{H_3O^+}$, Γ_{BH^+} , en fonction de $-\log(a_{H_2O})_S^e$

III - CONSTANTES DE REACTION EN MILIEU DISSOCIANT ET LEGEREMENT DISSOCIANT

Nous avons défini dans les milieux moyennement dissociants deux constantes de réaction : une constante moléculaire K_B^{HX} et une constante de dissociation ionique K_{BH^+} , ces deux constantes étant simplement reliées entre elles par l'expression :

$$K_B^{HX} = \frac{K_{BH^+} \cdot K_{BHX}}{K_{HX}}$$

D'autre part, pour des concentrations d'acide HX assez grandes, c'est la constante K_B^{HX} qui représente le mieux l'acidité du milieu.

Considérons la différence de basicité entre deux bases B_1 et B_2 dans les milieux moyennement dissociants et dans l'eau. Elle s'exprime par la relation :

$$(\Delta pK^{HX})_S = (\Delta pK_{BH^+})_e + \log \frac{\Gamma_{B_2} \cdot \Gamma_{B_1 H^+} \cdot K_{B_1 HX}}{\Gamma_{B_2 H^+} \cdot \Gamma_{B_1} \cdot K_{B_2 HX}}$$

Pour que cette différence de basicité soit conservée il faut que la quantité

$$\frac{\Gamma_{B_2}}{\Gamma_{B_2H^+}} \cdot \frac{\Gamma_{B_1H^+}}{\Gamma_{B_1}} \cdot \frac{K_{B_1HX}}{K_{B_2HX}}$$

soit égale à l'unité, c'est-à-dire que l'on ait :

$$K_{B_1HX} = K_{B_2HX}$$

$$\frac{\Gamma_{B_1}}{\Gamma_{B_1H^+}} = \frac{\Gamma_{B_2}}{\Gamma_{B_2H^+}}$$

Ainsi pour les nitroanilines puisque $\Gamma_{B_1H^+}$ est égal à $\Gamma_{B_2H^+}$ la condition précédente se simplifie et devient :

$$K_{B_1HX} = K_{B_2HX}$$

$$\Gamma_{B_1} = \Gamma_{B_2}$$

Cette condition n'est réalisée que dans les milieux contenant de 40 % H₂O à 100 %. Nous verrons d'ailleurs plus loin que dans ces mélanges la fonction d'acidité de Hammett prend la même valeur pour les nitroanilines étudiées. Par contre, dans les milieux plus riches en acide acétique nous avons observé des variations pouvant atteindre 0,45 unité de pK. Le calcul des différents termes Γ_B , Γ_{BH^+} et K_{BHX} nous montre que les écarts proviennent essentiellement des termes Γ_B et K_{BHX} .

Nous avons vu que pour les nitroanilines :

$$\Delta(pK_{BH^+} - \log \Gamma_B) = \Delta pK_{H_2O} \pm 0,05$$

dans tous les mélanges étudiés. On peut donc dire que la différence de pK_{BH^+} entre deux bases appartenant à la même famille ne reste constante dans les divers mélanges que si leurs coefficients de solvation Γ_B sont très voisins : c'est effectivement le cas des mélanges dissociants contenant de 40 % à 100 % d'eau. En outre, ces bases ne voient leur basicité relative conservée que si leurs constantes de dissociation K_{BHX} sont égales.

IV - LA FONCTION D'ACIDITE DE HAMMETT

Nous avons entrepris une étude détaillée de la fonction d'acidité dans nos mélanges pour tenter de la relier aux coefficients d'activité de solvation et à l'activité des constituants des divers mélanges. Les résultats seront exprimés dans l'échelle des fractions molaires.

1° - Etat de référence : solution infiniment diluée dans l'eau

Nous avons vu au chapitre II que la fonction d'acidité de Hammett pouvait se mettre sous la forme générale :

$$H_o = - \log \left[C_{H^+} + \frac{K_{HX}}{K_{BHX}} \cdot C_{HX} \right] - \log \frac{\Gamma_B \Gamma_{H^+}}{\Gamma_{BH^+}}$$

Dans les milieux dissociants, cette formule se simplifie et devient :

$$H_o = - \log C_{H^+} - \log \frac{\Gamma_B \cdot \Gamma_{H^+}}{\Gamma_{BH^+}}$$

Les valeurs expérimentales de H_o obtenues pour différentes concentrations d'acide perchlorique ont été rassemblées sur la tableau 40.

Tableau 40

Valeurs de H_o exprimées dans l'échelle des fractions molaires :

% H_2O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
$PClO_4$	1,7	1,4	1,4	1,1	1,1	1,1	1,1
I_1	2,28	2,54	3,10	3,11	3,18	3,06	2,96
I_2	1,73	2,12	2,75	2,89	3,06	3	2,91
I_5	2,60	2,99	3,49	3,65	3,60	3,48	3,28
I_8	3,21	3,48	3,86	3,86	3,85	3,56	3,28
I_{11}	2,32	2,62	3,10	3,38	3,40	3,34	3,18

Nous avons cherché comme pour les pK_{BH^+} à exprimer la fonction d'acidité H_o en fonction de l'activité de l'eau et de celle de l'acide acétique. La même méthode nous a conduit à des expressions de la forme :

$$A = H_o + \log \left[C_{H^+} + \frac{K_{HX}}{K_{BHX}} \cdot C_{HX} \right] = Cte + p \log (a_{H_2O})_S^e + q \log (a_{HOAc})_S^e$$

La figure 31 représente les courbes correspondantes et le tableau 41 indique les valeurs des différents paramètres.

Tableau 41

Base	I_1	I_2	I_3	I_5	I_7	I_8	I_{11}
Cte	1,02	0,73	0,68	1,82	2,34	1,95	1,20
p	2,2	2,5	2	2,6	2,8	2,4	2,5
q	0,6	0,4	0,4	1	1,4	1,1	0,6

Courbe $y = H_0 + \log \left[CH^+ + \frac{K_{HX}}{K_{BHX}} - C_{HX} \right] - p \log a_{H_2O} = f(\log a_{HOAC})$

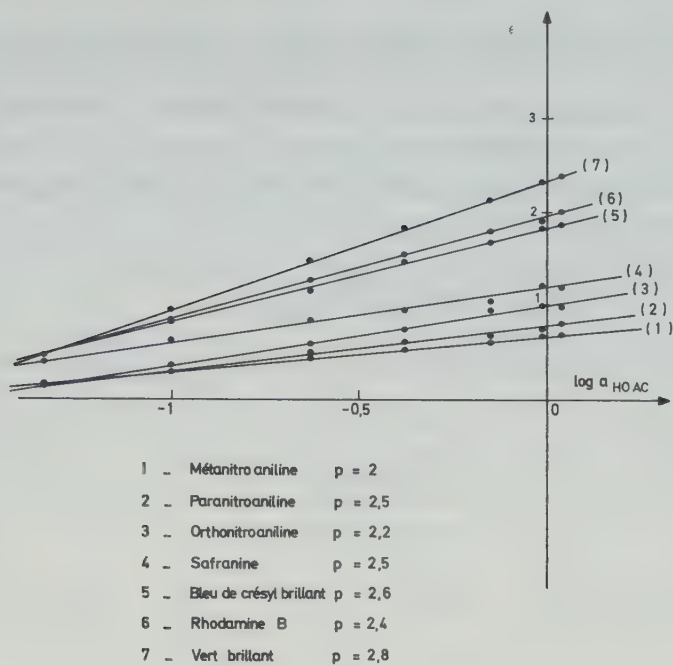


Figure 31

- Influence du terme $\log \Gamma_B$

Ayant vu le rôle important que jouait le coefficient de solvatation de la molécule B dans la comparaison des pK_{BH^+} , nous avons étudié l'influence de ce facteur sur la fonction H_0 . Pour cela nous avons calculé l'expression $H_0 + \log \Gamma_B$ les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 42.

Tableau 42

Valeurs de $H_0 + \log \Gamma_B$ calculées dans l'échelle des fractions molaires

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
PC _{HClO₄}	1,7	1,4	1,4	1,1	1,1	1,1	1,1
I ₁	- 0,48	- 0,14	0,62	1,10	1,76	2,30	2,61
I ₂	- 0,64	- 0,22	0,54	1,06	1,72	2,27	2,52
I ₃	- 0,41	0,04	0,55	1,0	1,59	2,16	2,45
I ₈	1,65	1,96	2,42	2,45	2,62	2,67	2,58
I ₁₁	1,82	1,12	2,43	2,71	2,96	3,23	3,12

On constate que la quantité $H_O + \log \Gamma_B$ n'est sensiblement constante, dans un mélange donné, que pour des bases possédant la même structure comme les nitro-anilines.

2° - Référence : solution infiniment diluée dans le mélange à 4,72 % d'eau

Nous avons vu que lorsque les concentrations d'acide ne sont pas trop faibles c'est le pK_B^{HX} qui représente le mieux l'acidité de la solution. On peut définir une fonction H_O^* en prenant comme référence le pK_B^{HX} de chaque colorant dans le mélange contenant 4,72 % d'eau :

$$H_O^* = pK_B^{HX} + \log \frac{C_B}{C_{BH^+} + C_{BHX}}$$

On a comparé dans les tableaux 43 et 44 les valeurs de H_O^* ainsi obtenues et celles de H_O .

Tableau 43

Valeurs H_O

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
PC _{HClO₄}	1,7	1,4	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
I ₁	2,28	2,54	2,76	3,11	3,18	3,06	2,98
I ₂	1,73	2,12	2,37	2,89	3,06	3	2,91
I ₃	2,14	2,52	2,54	2,92	3,04	2,94	2,94
I ₅	2,60	2,99	3,10	3,65	3,60	3,48	3,28
I ₆	2,54	2,94	3,15	3,54	3,54	3,20	3,04
I ₇	2,99	3,34	3,84	4,14	4,04	3,69	3,34
I ₈	3,21	3,48	3,55	3,86	3,85	3,56	3,26
I ₁₁	2,32	2,62	2,77	3,38	3,40	3,34	3,18

Tableau 44

Valeurs de H_O^*

% H_2O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
PC_{HClO_4}	1,7	1,4	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
I_1	3,47	3,76	3,97	4,33	4,40	4,28	4,20
I_2	3,44	3,82	4,07	4,59	4,76	4,70	4,61
I_3	3,44	3,82	3,84	4,22	4,34	4,24	4,24
I_5	3,55	3,94	4,05	4,60	4,55	4,43	4,23
I_6	3,54	3,94	4,15	4,54	4,54	4,20	4,14
I_7	3,74	4,09	4,59	4,89	4,79	4,44	4,09
I_8	3,48	3,75	3,82	4,13	4,12	3,83	4,55
I_9	3,64	3,79	4	4,50			
I_{10}	3,64	3,74	4,14	4,54			
I_{11}	3,52	3,82	3,97	4,58	4,60	4,54	4,38

L'analyse de ces résultats expérimentaux nous permet de faire les constatations suivantes :

- les écarts entre les valeurs de H_O^* dans un mélange donné pour les divers colorants étudiés sont nettement plus faibles que les écarts concernant la fonction H_O ,

- les écarts pour la fonction H_O^* restent sensiblement du même ordre, que les colorants appartiennent à la même famille ou non.

V - CONCLUSION

L'étude de la variation de pK_{BH^+} et de la fonction d'acidité dans les mélanges eau-acide acétique nous a permis de déterminer l'influence des paramètres a_{H_2O} et a_{HOAc} et d'établir des relations du type :

$$pK_{BH^+} = Cte - p \log(a_{H_2O})_S^e - q \log(a_{H_2O})_S^e$$

$$H_O = Cte + p \log(a_{H_2O})_S^e + q \log(a_{HOAc})_S^e$$

D'autre part nous avons mis en évidence l'importance du coefficient de solvatation Γ_B et montré que l'on pouvait obtenir des fonctions d'acidité plus générales que la fonction de Hammett en tenant compte du terme $\log \Gamma_B$ ou en prenant comme état de référence la solution infiniment diluée dans un mélange très riche en solvant organique. Les écarts trouvés en appliquant cette dernière fonction à des colorants très différents de ceux de Hammett sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les nitroanilines.

Pour les colorants de Hammett nous avons vu que les coefficients de solvatation des ions BH^+ sont très voisins et que les écarts observés entre les valeurs de H_0 proviennent essentiellement du terme $\log \Gamma_B$ et des constantes de dissociation K_{BHX} .

Ainsi pour que les fonctions d'acidité soient identiques quels que soient les colorants choisis comme référence, il ne suffit pas qu'ils appartiennent à la même famille et qu'ils possèdent la même structure ; il faut en outre qu'ils aient la même solubilité et que leurs constantes de dissociation soient très voisines.

Chapitre VI

CORRELATION ENTRE LES ECHELLES D'OXYDO-REDUCTION DANS L'EAU ET DANS LES MELANGES EAU-ACIDE ACETIQUE

La variation du potentiel normal d'un système rédox dans divers solvants est due à la différence des énergies libres de solvatation des ions dans ces milieux ; elle sera d'autant plus faible que les ions seront plus volumineux, faiblement chargés et peu polarisables.

Pour tenter de relier entre elles les échelles de potentiel dans divers solvants, de nombreux essais ont été effectués avec le rubidium, le césium, le ferrocène et le cobaltocène [37]. Pour notre part, nous avons étudié la fonction redox R_o définie par STREHLOW pour déterminer les coefficients de solvatation du proton, de l'ion Ag^+ et des ions Cl^- , Br^- et I^- . Pour les protons nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus à partir de la fonction d'acidité de Hammett et de la méthode préconisée par Izmaïlov.

A - DETERMINATION DE Γ_{H^+} et $\Gamma_{H_3O^+}$

La comparaison des origines des échelles d'acidité revient à évaluer les coefficients de solvatation du proton dans les différents mélanges, le décalage d'origine entre les échelles étant égal à $-\log \Gamma_{H^+}$. Nous choisirons l'eau comme solvant de référence.

Selon l'hypothèse de Strehlow, le potentiel normal du couple ferrocène-ferricinium est invariable quel que soit le solvant considéré : nous le prendrons par convention comme origine de l'échelle générale d'oxydo-réduction. La fonction redox R_o définie par Strehlov permet de comparer les propriétés d'un système dans plusieurs solvants. Pour le proton elle s'écrit :

$$R_o(H) = \frac{F}{2,3 RT} (E_e^o - E_s^o) = -\log \Gamma_{H^+}$$

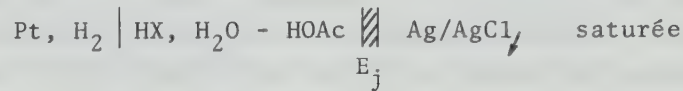
E_e^o et E_s^o étant les potentiels normaux du couple H^+/H_2 dans l'eau et dans les mélanges eau-acide acétique, mesurés par rapport au potentiel normal du ferrocène pris comme référence. Cette relation n'est cependant rigoureusement exacte que si les coefficients de solvatation du ferrocène et de l'ion ferricinium sont égaux. Dans ces conditions la mesure du potentiel normal du couple H^+/H_2 dans l'eau et les mélanges nous permet d'atteindre $-\log \Gamma_{H^+}$ et par suite $-\log \Gamma_{H_3O^+}$ puisque

$$\log \Gamma_{H^+} = \log \Gamma_{H_3O^+} - \log (H_2O)_s^e$$

Expérimentalement nous avons été amenés à déterminer le potentiel normal des systèmes H^+/H_2 et ferrocène-ferricinium par rapport à l'électrode de référence $Ag/AgCl$, saturée de chlorure de sodium et à calculer la différence pour obtenir le potentiel normal du couple H^+/H_2 par rapport au potentiel normal du couple ferrocène/ferricinium. Cette façon de procéder nous permet d'éliminer les potentiels de jonction liquide.

1° - Etude du système H^+/H_2

Nous avons vu au chapitre III que l'électrode à hydrogène fonctionnait parfaitement comme indicatrice de l'activité des protons. Considérons la cellule à jonction liquide suivante :



le potentiel d'équilibre pris par l'électrode à hydrogène en milieu acide est égal d'après la relation de Nernst à :

$$E_{\text{éq.}} = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}$$

au potentiel de jonction liquide E_j près.

Les solutions étant saturées d'hydrogène sous une pression de 1 atmosphère, l'activité de l'hydrogène est constante et le potentiel devient :

$$E_{\text{éq.}} = E_{H_2}^0 + 0,059 \log a_{H^+} \quad \text{à } 25^\circ C$$

La validité de cette relation a été vérifiée au moyen des acides chlorhydrique et perchlorique.

2° - Détermination de $E_{H_2}^0$ par rapport à l'électrode de référence

En choisissant des concentrations d'acide suffisamment faibles pour que l'acide soit entièrement dissocié, on peut écrire :

$$C_{H^+} = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 K_i}}{2}$$

K_i étant le produit ionique des mélanges et C la concentration de l'acide.

L'équation de Nernst devient alors :

$$E_{\text{éq.}} = E_{H_2}^0 + 0,059 \log \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 K_i}}{2} + 0,059 \log \gamma_{H^+}$$

nous calculons le potentiel

$$E' = E - 0,059 \log \frac{C + \sqrt{C^2 + 4 K_i}}{2}$$

à différentes forces ioniques et nous le portons en fonction de $\sqrt{C}$. Lorsque C tend

vers zéro, E' tend vers $E_{H_2}^0$. Les valeurs de $E_{H_2}^0$ calculées à partir de $HClO_4$ et HCl sont en excellent accord comme le montre le tableau 45 ci-dessous :

Tableau 45

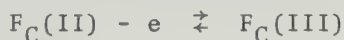
Acide	% H_2O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89	95
$HClO_4$	$E_{H_2}^0 - E_{AgCl}$	0,064	0,003	-0,067	-0,136	-0,170	-0,196	-0,209	-0,211
HCl	$E_{H_2}^0 - E_{AgCl}$	0,062	0,003	-0,066	-0,136	-0,170	-0,196	-0,210	-0,212

3° - Système oxydo-réducteur du ferrocène

Le ferrocène est facilement oxydé dans les mélanges eau-acide acétique sous l'influence de l'oxygène dissous et nous avons pu mettre en évidence au cours d'une étude voltammétrique les courbes d'oxydation du ferrocène et de réduction des ions ferricinium correspondant aux réactions électrochimiques suivantes :



que nous écrirons plus simplement :



Le potentiel d'équilibre pris par une électrode de platine plongeant dans une solution contenant à la fois du ferrocène et des ions ferricinium est donné par la relation :

$$E = E_{F_C}^0 + \frac{RT}{F} \log \frac{C_{F_C(III)} \epsilon_1}{C_{F_C(II)} \epsilon_1} \quad (2)$$

$E_{F_C}^0$ étant le potentiel normal du couple $F_C(III)/F_C(II)$ et $C_{F_C(III)} \epsilon_1$ et $C_{F_C(II)} \epsilon_1$ les concentrations à l'électrode des ions ferricinium et du ferrocène.

Ce potentiel peut s'exprimer en fonction des intensités des courants anodique et cathodique et de l'intensité limite de diffusion des ions :

$$E_{eq} = E_{F_C}^0 + 0,059 \log \frac{d_{F_C(II)}}{d_{F_C(III)}} + 0,059 \log \frac{i - i_{OX}}{i_{Red} - i}$$

i_{OX} étant l'intensité de diffusion limite de l'espèce réduite

i_{Red} étant l'intensité de diffusion limite de l'espèce oxydée.

En supposant que les coefficients du ferrocène $d_{F_C(II)}$ et des ions ferricinium $d_{F_C(III)}$ soient très voisins, cette équation devient :

$$E_{eq} = E_{F_C}^0 + 0,059 \log \frac{i - i_{OX}}{i_{Red} - i} \quad (3)$$

Nous avons étudié la fonction $E_{eq} = f\left(\log \frac{i - i_{ox}}{i_{Red} - i}\right)$ dans les différents mélanges (figure 32). Le tableau ci-dessous contient les pentes des droites obtenues.

Tableau 46

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
Pente	0,060	0,060	0,060	0,058	0,059	0,060	0,060

Nous constatons que ces valeurs expérimentales sont en excellent accord avec la valeur théorique 0,059 ce qui montre que le système ferrocène/ferricinium est bien réversible dans tous les mélanges.

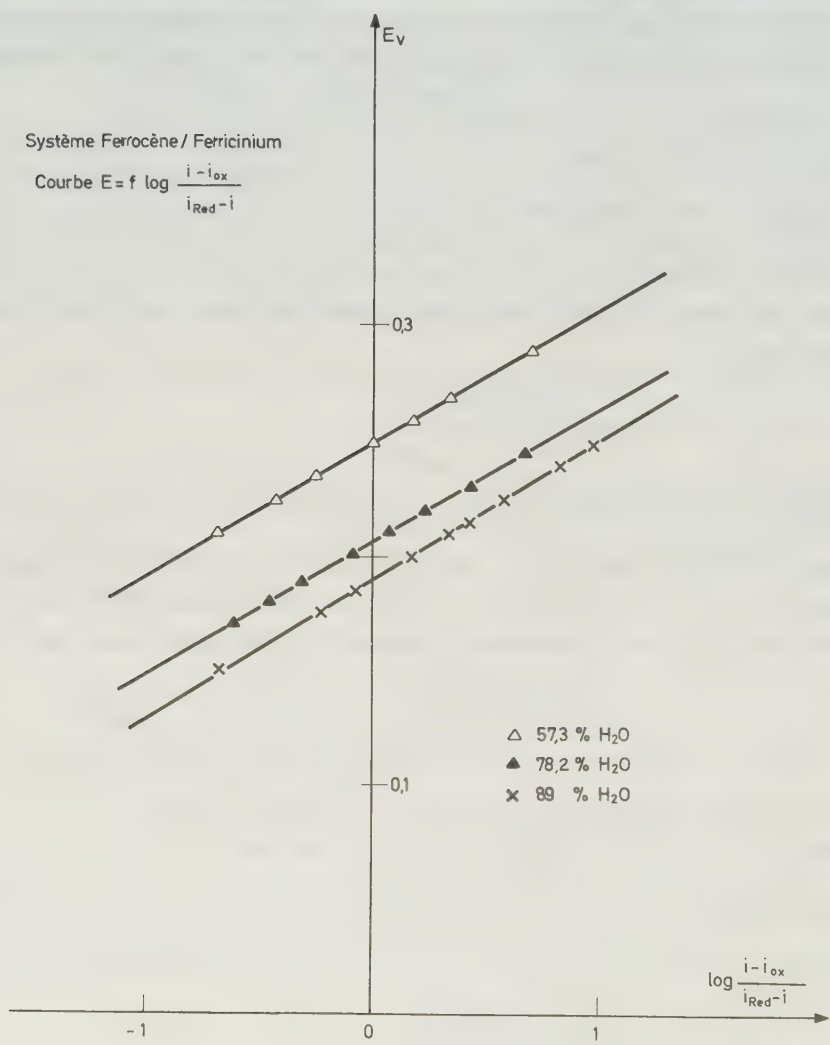
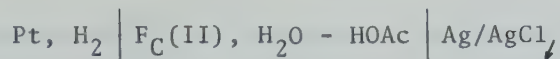


Figure 32 - Vérification de la rapidité et de la réversibilité du système $F_C(II)/F_C(III)$

Dans certains mélanges nous avons utilisé la pile :



dont le potentiel anodique peut s'exprimer en fonction de l'intensité de courant i et de l'intensité limite de diffusion $i_{\text{FC}(\text{II})}$:

$$E_a = E_{\text{FC}}^0 + 0,059 \log \frac{i}{i_{\text{FC}(\text{II})} - i}$$

Les courbes correspondant à la fonction $E_a = f\left(\log \frac{i}{i_{\text{FC}(\text{II})} - i}\right)$ sont représentées sur la figure 33.

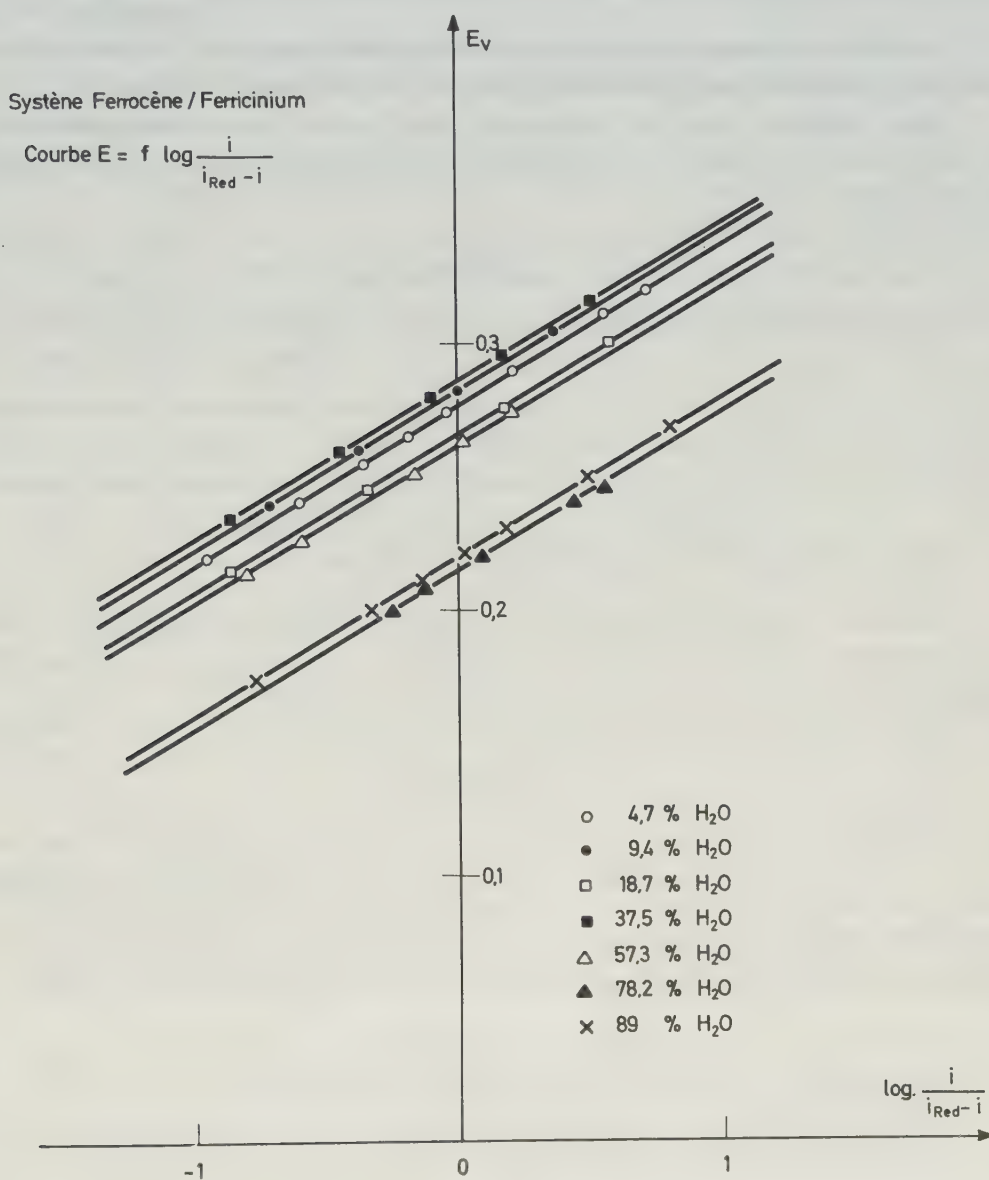
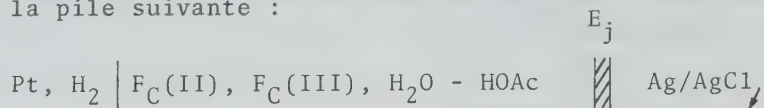


Figure 33 - Vérification de la rapidité et de la réversibilité du système $\text{F}_C(\text{II})/\text{F}_C(\text{III})$.

4° - Détermination de $E_{AgCl} - E_{FC}^0$

La détermination du potentiel de l'électrode de référence Ag/AgCl par rapport au potentiel normal du système ferrocène-ferricinium peut s'effectuer à l'aide de la pile suivante :



dont le potentiel est donné par l'expression (2), au potentiel de jonction liquide près (E_j).

Lorsque $i = \frac{i_{OX} + i_{Red}}{2}$ le rapport $\frac{i - i_{OX}}{i_{Red} - i}$ devient égal à 1 et le potentiel d'équilibre devient égal au potentiel normal dans la mesure où les coefficients de diffusion du ferrocène et des ions ferricinium sont égaux.

De même si dans l'équation du potentiel anodique (4) on fait $i = \frac{i_{FC(II)}}{2}$ le potentiel de demi-vague obtenu est voisin du potentiel normal.

Nous donnons dans le tableau 47 les valeurs expérimentales de E_{AgCl} par rapport au potentiel normal du ferrocène. Ces différences sont déterminées à $\pm 0,005$ volt près.

Tableau 47

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
$E_{AgCl} - E_{FC}^0$	- 0,275	- 0,282	- 0,270	- 0,285	- 0,255	- 0,212	- 0,193

5° - Calcul de $R_O(H^+)$, Γ_{H^+} et $R_O(H_3O^+)$, $\Gamma_{H_3O^+}$

Les deux tableaux précédents nous permettent de calculer le potentiel normal du système H^+/H_2 par rapport au potentiel normal E_{FC}^0 du système ferrocène-ferricinium. Les résultats sont résumés dans le tableau 48.

Tableau 48

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89	100
$E_{H_2}^0 - E_{FC}^0$	- 0,213	- 0,280	- 0,337	- 0,421	- 0,425	- 0,407	- 0,401	- 0,400

Ces valeurs sont données à $\pm 0,010$ volt près. On constate que le potentiel normal du couple H^+/H_2 varie très peu dans les mélanges dissociants.

D'après l'équation (1) nous pouvons calculer les valeurs de $R_O(H^+)$. Nous les avons rassemblées dans le tableau 49 ainsi que celles de $R_O(H_3O^+)$.

Tableau 49

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
R _O (H ⁺)	- 3,2	- 2	- 1,1	0,35	0,42	0,12	0,02
R _O (H ₃ O ⁺)	- 2,7	- 1,53	- 0,84	0,23	0,35	0,09	0,01

La fonction de Strehlow passe par un maximum pour le mélange contenant 57,3 % d'eau, ce qui indique une solvation plus importante des ions H⁺. Cette solvation décroît ensuite très rapidement ce qui est en accord avec le caractère moins basique des mélanges.

Pour déterminer la fonction R_O(H) dans l'acide acétique contenant 0,06 % d'eau, nous avons mesuré le potentiel d'une électrode à hydrogène plongeant dans une solution de pH connue. On a :

$$E = E_{H_2}^0 + 0,059 \text{ pH}$$

Nous avons calculé le pH des solutions en utilisant comme pK de l'acide perchlorique la valeur 4,87 déterminée par Kolthoff. Ayant ensuite déterminé le potentiel de l'électrode de référence par rapport au E_{FC}⁰ du système ferrocène-ferricinium, il est aisé de calculer R_O(H) :

Tableau 50

E _{H₂} ⁰ - E _{Réf}	E _{Réf} - E _{FC} ⁰	E _{H₂} ⁰ - E _{FC} ⁰	R _O (H ⁺)
- 0,081	0,045	- 0,036	- 6,2

L'électrode de référence utilisée dans ce cas est une électrode Hg/HgOAc.

La valeur obtenue pour R_O(H⁺) est à rapprocher de celle déterminée récemment par G. DURAND dans l'acide acétique anhydre en milieu perchlorate 0,5 M R_O(H⁺) = - 7,0 [56].

6° - Comparaison entre R_O(H⁺), R_O(H₃O⁺) et la fonction H_O

Nous avons calculé la fonction d'acidité de Hammett pour une concentration d'acide perchlorique molaire. Les résultats sont consignés dans le tableau 51.

Tableau 51

% H ₂ O	4,72	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
H _O	- 2	- 1,5	- 0,70	- 0,35	0,05	- 0,02	- 0,008

Nous avons groupé sur la figure 34 la variation de H_o de $R_o(H)$ et $R_o(H_3O^+)$ en fonction de l'activité de l'acide acétique dans les mélanges. Les courbes R_o et H_o présentent la même allure générale. Nous notons cependant, comme cela a déjà été observé dans de nombreux mélanges hydro-organiques, que le maximum de basicité est plus prononcé pour la fonction de Strehlow que pour celle de Hammett. D'autre part, on constate que c'est la fonction $R_o(H_3O^+)$ qui se rapproche le plus de la fonction H_o .

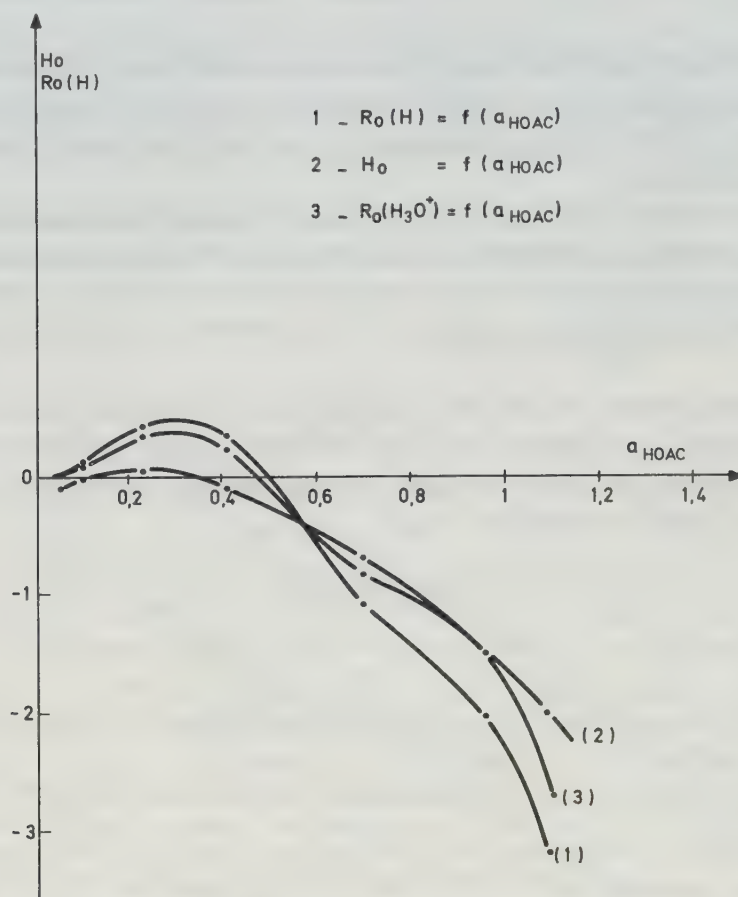


Figure 34 - Comparaison entre $R_o(H^+)$, $R_o(H_3O^+)$ et H_o

Nous avons vu que l'on pouvait exprimer les fonctions $R_o(H)$ et H_o en fonction des coefficients d'activité de solvation des espèces :

$$R_o(H) = -\log \Gamma_{H^+}$$

$$H_o = -\log \Gamma_{H^+} - \log C_{H^+} - \log \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{BH^+}}$$

$$H_o = -\log \Gamma_{H^+} - \log \left[C_{H^+} + \frac{K_{HX}}{K_{BHX}} \cdot C_{HX} \right] - \log \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{BH^+}}$$

Ces deux relations correspondent respectivement aux milieux dissociants et moyennement dissociants.

La différence entre $R_o(H)$ et H_o calculée pour une concentration d'acide molaire est alors égale à $\log \Gamma_B / \Gamma_{BH^+}$ pour les milieux dissociants. Pour les milieux riches en acide acétique, la dissociation de l'acide perchlorique n'est pas totale et il est pratiquement impossible d'obtenir une concentration en ions H^+ égale à l'unité. Nous avons comparé dans le tableau 52 les valeurs de $R_o(H) - H_o$ à celles de $\log \Gamma_B / \Gamma_{BH^+}$ calculées à partir des valeurs expérimentales de pK_{BH^+} .

Tableau 52

% H_2O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
$R_o(H) - H_o$	- 1,2	- 0,50	- 0,40	- 0,70	0,37	0,14	0,10
$\log \Gamma_B / \Gamma_{BH^+}$	- 2,18	- 1,52	- 1,15	0,15	0,12	- 0,06	- 0,08

La concordance est bonne dans les milieux dissociants ; en effet les écarts observés proviennent sans doute du fait que l'acide perchlorique n'est pas entièrement dissocié à la concentration 1 M. Dans les milieux moyennement dissociants, on peut négliger, en première approximation, la concentration des ions H^+ devant celle de l'acide $HClO_4$ et écrire :

$$H_o \approx - \log \Gamma_{H^+} - pK_{BHX} + pK_{HX} - \log \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{BH^+}}$$

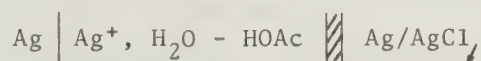
et

$$R_o(H^+) - H_o = \log \frac{\Gamma_B}{\Gamma_{BH^+}} + pK_{BHX} - pK_{HX}$$

Ainsi pour que les deux fonctions $R_o(H^+)$ et H_o soient égales, il faut que les coefficients d'activité de solvatation de la molécule B soient égaux à ceux des ions BH^+ et que les constantes de dissociation du sel BHX et de l'acide HX soient identiques.

B - ECHELLES $R_o(Ag)$ DANS L'EAU ET LES MELANGES

Nous avons conduit cette étude de la même façon que celle des ions H^+ , en utilisant la cellule à jonction liquide suivante :



Le potentiel de l'électrode d'argent est donné par la relation :

$$E_{Ag} = E_{Ag}^0 + 0,059 \log a_{Ag^+}$$

que l'on peut écrire en fonction de l'intensité de courant i , de l'intensité limite de diffusion des ions $Ag^+(i_{Ag^+})$ et du coefficient de diffusion des ions $Ag^+(d_{Ag^+})$.

$$E_{Ag} = E_{Ag}^0 - 0,059 \log d_{Ag^+} + \log(i - i_{Ag^+})$$

Les courbes représentatives des fonctions $E = f(\log i)$ et $E = f(\log i - i_{Ag^+})$

sont des droites dont la pente est voisine de la valeur théorique 0,059 , ce qui montre que le système est réversible.

1° - Détermination du potentiel normal E_{Ag}^0

Le potentiel d'équilibre pris par une électrode d'argent plongeant dans une solution d'ions Ag^+ a été mesuré en présence de concentrations croissantes d'ions Ag^+ . La figure 35 représente la variation de ce potentiel dans les divers mélanges. La fonction $E = f(\log C_{Ag^+})$ est représentée par une droite dont la pente est voisine de la valeur théorique 0,059. La loi de Nernst est donc bien suivie.

Pour déterminer le potentiel normal, nous avons porté la quantité

$$E' = E_{Ag} + 0,059 \log C_{Ag^+}$$

en fonction de la force ionique et extrapolé les valeurs jusqu'à la force ionique du solvant.

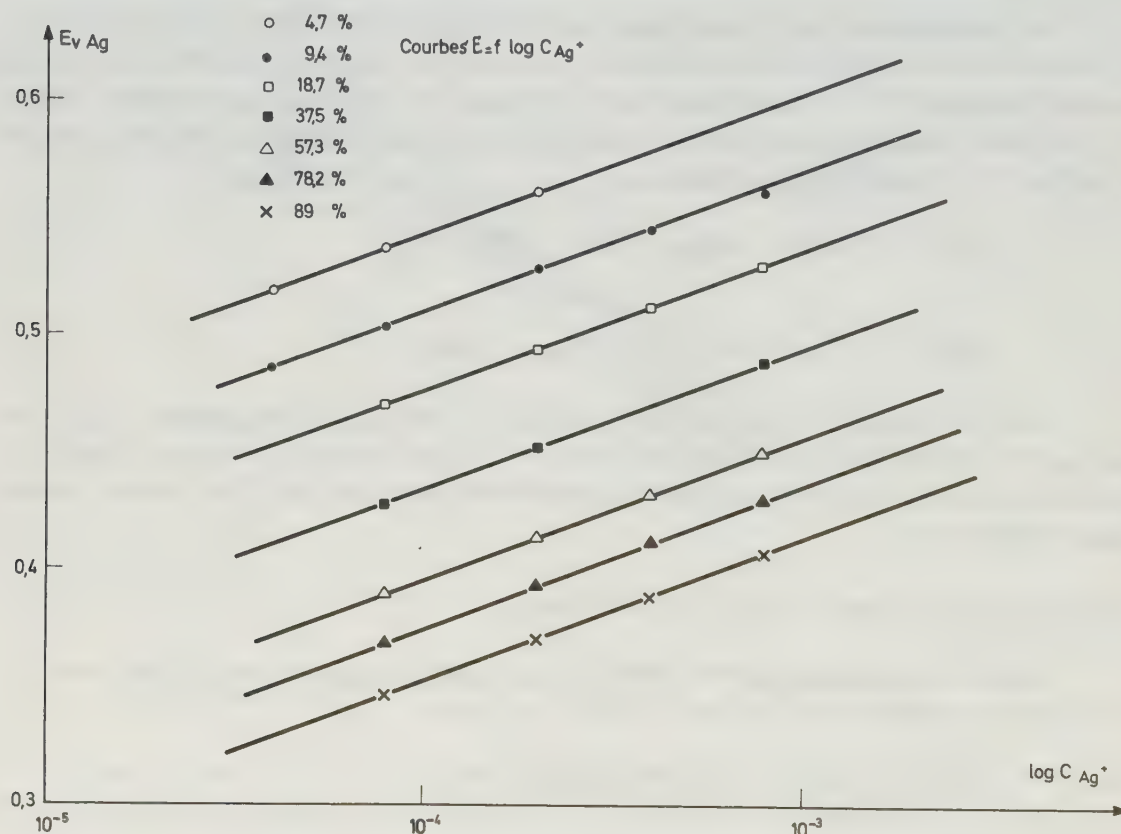


Figure 35 - Vérification de la rapidité du système Ag/Ag^+

Ayant déterminé le potentiel normal de l'électrode d'argent par rapport à l'électrode de référence $Ag/AgCl$ et connaissant le potentiel de cette référence par rapport au potentiel normal du ferrocène, nous pouvons calculer E_{Ag}^0 par rapport à E_{FC}^0 . Le tableau 53 donne les valeurs de $E_{Ag}^0 - E_{AgCl}$ et $E_{Ag}^0 - E_{FC}^0$.

Tableau 53

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89	100
E ^o _{Ag} - E _{AgCl}	0,768	0,749	0,698	0,661	0,624	0,604	0,587	
E ^o _{Ag} - E ^o _{FC}	0,493	0,467	0,428	0,376	0,369	0,392	0,394	0,400

2° - Détermination de R₀(Ag)

A partir de ces valeurs on peut calculer la fonction de Strehlow R₀(Ag) puisque :

$$R_0(Ag) = \frac{1}{0,059} \left[\left(E_{Ag}^o - E_{FC}^o \right)_e - \left(E_{Ag}^o - E_{FC}^o \right)_s \right]$$

Tableau 54

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
R ₀ (Ag)	- 1,57	- 1,11	- 0,47	0,41	0,52	0,13	0,10

La figure 36 représente la variation de R₀(Ag) en fonction de l'activité de l'acide acétique. On constate que R₀(Ag) change de signe pour une concentration en eau voisine de 27 %, ce qui veut dire que les ions Ag⁺ sont plus solvatés dans les mélanges riches en eau que dans l'eau pure et moins solvatés dans les mélanges riches en acide acétique que dans l'eau.

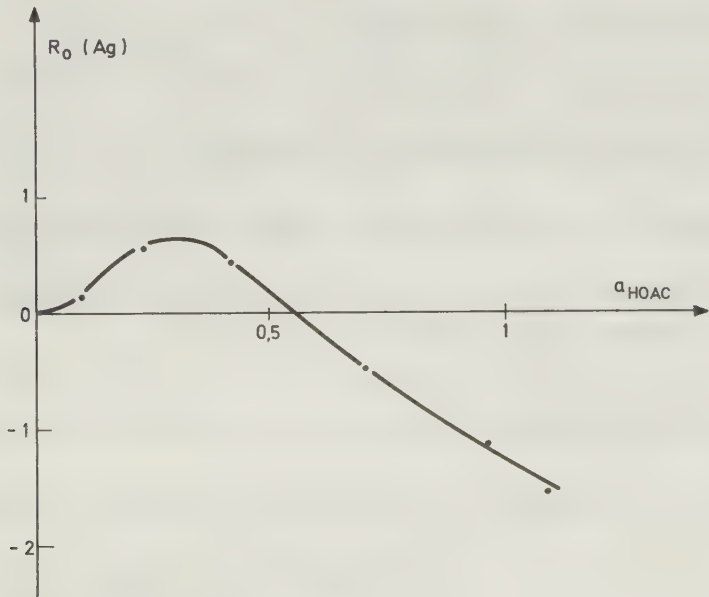


Figure 36 - Variation de R₀(Ag) avec a_{HOAC}

D'autre part, dans les mélanges riches en eau, la solvation des ions Ag^+ passe par un maximum pour le mélange contenant 50 % d'eau. On remarque aussi que les ions Ag^+ sont plus solvatés que les ions H^+ dans les mélanges riches en acide acétique.

C - STABILITE DE QUELQUES HALOGENURES D'ARGENT

Nous avons déterminé les produits de solubilité du chlorure, bromure et iodure d'argent à l'aide d'une méthode électrochimique.

Considérons une électrode d'argent plongeant dans une solution d'ions Ag^+ . Le potentiel d'équilibre pris par cette électrode est donné par la relation :

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \log a_{\text{Ag}^+}$$

Soit K_{AgX} le produit de solubilité d'un halogénure d'argent :

$$K_{\text{AgX}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{X}^-}$$

En remplaçant, dans l'équation de E_{Ag} , C_{Ag^+} par son expression tirée de K_{AgX} il vient :

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \log K_{\text{AgX}} - 0,059 \log a_{\text{X}^-}$$

ou

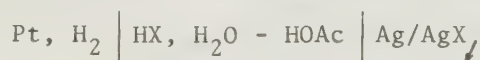
$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{AgX}}^{\circ} - 0,059 \log a_{\text{X}^-}$$

La détermination des potentiels normaux E_{Ag}° et E_{AgX}° nous permet d'atteindre le $\text{p}K_{\text{AgX}}$ puisque :

$$\text{p}K_{\text{AgX}} = \frac{E_{\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{AgX}}^{\circ}}{0,059}$$

- Détermination du potentiel normal E_{AgX}°

Considérons la cellule sans jonction liquide suivante :



dont la différence de potentiel est donnée par l'équation :

$$E = E_{\text{AgX}}^{\circ} - E_{\text{H}_2}^{\circ} - 0,059 \log C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{X}^-} - 0,059 \log \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{X}^-}$$

Nous avons vu précédemment que pour les milieux dissociants la concentration des ions H^+ en solution est égale à :

$$C_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{HX}} + \sqrt{C_{\text{HX}}^2 + 4 K_i}}{2}$$

Pour les milieux contenant de 4,7 % à 18,4 % d'eau il est nécessaire de calculer la concentration des ions H^+ à partir du $\text{p}K$ de l'acide HX et de C_{X^-} .

On étudie la variation de la fonction $E' = E + 0,059 \log C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{X}^-}$ en fonction de la force ionique du milieu et on extrapole jusqu'à la force ionique

du solvant. Le tableau 55 rassemble les valeurs de $E_{Ag^+}^O - E_{H_2}^O$ ainsi que celles de pK_{AgX} .

Tableau 55

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89	100
$E_{AgCl}^O - E_{H_2}^O$	-0,218	-0,108	0,003	0,108	0,163	0,198	0,213	0,222
$E_{AgBr}^O - E_{H_2}^O$				-0,042	0,015	0,049	0,063	0,071
$E_{AgI}^O - E_{H_2}^O$				-0,250	-0,201	-0,171	-0,158	-0,152
pK_{AgCl}	15,7	14,5	12,9	11,7	10,7	10,2	9,9	9,8
pK_{AgBr}				14,2	13,2	12,7	12,4	12,3
pK_{AgI}				17,7	16,8	16,4	16,1	16,1

D - EVALUATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE DE SOLVATATION DES IONS X⁻

Nous avons calculé les coefficients de solvation des ions X⁻ à partir des produits $\Gamma_{Ag^+} \Gamma_{X^-}$ ou $\Gamma_{H^+} \Gamma_{X^-}$ et des valeurs de Γ_{H^+} et Γ_{Ag^+} déterminées par la méthode de Strehlow.

Les constantes K_{AgX} dans l'eau et dans les mélanges sont reliées entre elles par l'intermédiaire des coefficients d'activité de solvation Γ_{Ag^+} et Γ_{X^-} :

$$(K_{AgX})_e = (K_{AgX})_s \cdot \Gamma_{Ag^+} \Gamma_{X^-}$$

et

$$(pK_{AgX})_s - (pK_{AgX})_e = \log \Gamma_{Ag^+} \Gamma_{X^-}$$

La détermination des produits de solubilité des halogénures d'argent permet de calculer $\log \Gamma_{Ag^+} \cdot \Gamma_{X^-}$.

Le produit des coefficients d'activité $\Gamma_{H^+} \Gamma_{X^-}$ est obtenu à partir du potentiel normal E_{AgX}^O puisque

$$\log \Gamma_{H^+} \Gamma_{X^-} = \frac{(E_{AgX}^O - E_{H_2}^O)_e - (E_{AgX}^O - E_{H_2}^O)_s}{0,059}$$

On calcule alors $\log \Gamma_{X^-}$ par l'une des deux expressions :

$$\log \Gamma_{X^-} = (pK_{AgX})_s - (pK_{AgX})_e - \log \Gamma_{Ag^+}$$

$$\log \Gamma_{X^-} = \log \Gamma_{H^+} \cdot \Gamma_{X^-} - \log \Gamma_{H^+}$$

Le tableau 56 regroupe les principales valeurs des coefficients d'activité de solvatation que nous avons déterminées.

Tableau 56

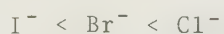
% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89
$\log \Gamma_{H^+}$	3,2	2	1,1	- 0,35	- 0,42	- 0,12	- 0,02
$\log \Gamma_{Ag^+}$	1,57	1,1	0,47	- 0,41	- 0,52	- 0,13	- 0,10
$\log \Gamma_{H^+} \cdot \Gamma_{Cl^-}$	7,44	5,62	3,76	1,93	1	0,42	0,16
$\log \Gamma_{H^+} \cdot \Gamma_{Br^-}$				1,91	0,95	0,38	0,14
$\log \Gamma_{H^+} \cdot \Gamma_{I^-}$				1,64	0,81	0,30	0,10
$\log \Gamma_{Ag^+} \cdot \Gamma_{Cl^-}$	5,90	4,71	3,1	1,90	0,90	0,40	0,10
$\log \Gamma_{Ag^+} \cdot \Gamma_{Br^-}$				1,90	0,90	0,40	0,10
$\log \Gamma_{Ag^+} \cdot \Gamma_{I^-}$				1,60	0,70	0,30	0
$\log \Gamma_{Cl^-}$	4,24	3,62	2,66	2,28	1,42	0,54	0,18
$\log \Gamma_{Br^-}$				2,26	1,37	0,50	0,16
$\log \Gamma_{I^-}$				1,99	1,23	0,42	0,12

- Interprétation des résultats expérimentaux

Les anions Cl⁻, Br⁻ et I⁻ sont plus solvatés dans l'eau que dans les mélanges, puisque $\log \Gamma_{X^-}$ est toujours positif. Par contre la solvatation des ions H⁺ et Ag⁺ passe par un maximum :

- ils sont plus solvatés dans l'eau que dans les mélanges dont la teneur en eau est inférieure à 18,7 %,
- ils sont plus solvatés dans les mélanges contenant de 37,5 % à 89 % d'eau que dans l'eau pure.

La solvatation des ions halogénures est d'autant plus importante que la taille de l'anion considéré est plus petite, elle croît dans l'ordre :



Dans les mélanges dissociants, la solvatation des ions Br⁻ et Cl⁻ est sensiblement équivalente, ce qui prouve que la théorie électrostatique de Born

ne s'applique pas à ces milieux puisque les ions Br^- et Cl^- ont des rayons ioniques différents.

Si le sens de variation de la solvation des ions halogénures se retrouve dans de nombreux mélanges hydro-organiques [56], [34], par contre, la solvation des ions Ag^+ ne passe généralement pas par un maximum dans ces milieux. Nous avons comparé sur la figure 37 la solvation des ions Ag^+ et H^+ dans les mélanges eau-méthanol, eau-acétone, eau-diméthylsulfoxyde (DMSO) [57] et eau - acide acétique. On remarque que la variation de $\log \Gamma_{\text{Ag}^+}/\Gamma_{\text{H}^+}$ est très voisine dans ces deux derniers solvants bien que leur pouvoir solvatant vis-à-vis de ces deux ions soit très différent : le D.M.S.O. solvate très fortement les protons tandis que l'acide acétique est un accepteur très faible d'ions H^+ . On peut donc écrire :

$$(\Gamma_{\text{H}^+})_{\text{DMSO}} \ll (\Gamma_{\text{H}^+})_{\text{HOAc}}$$

et

$$(\Gamma_{\text{Ag}^+})_{\text{DMSO}} \ll (\Gamma_{\text{Ag}^+})_{\text{HOAc}}$$

Ainsi les ions H^+ et Ag^+ sont bien moins solvatés dans les mélanges eau-acide acétique que dans les mélanges cités.

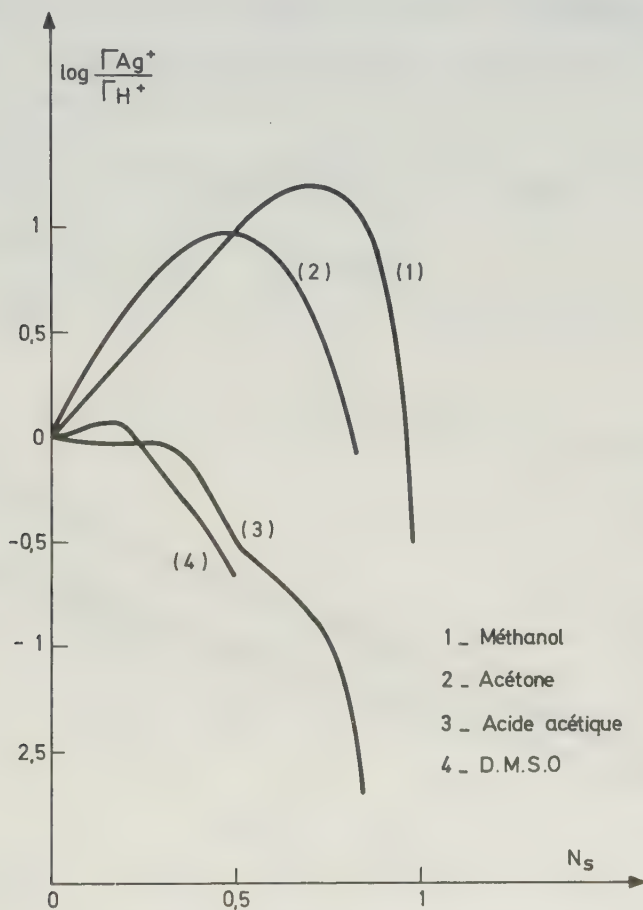


Figure 37

- Variation de $\log \Gamma_{H^+} \Gamma_{X^-}$ et $\log \Gamma_{Ag^+} \Gamma_{X^-}$ avec l'activité de l'eau

Les courbes représentatives des fonctions $\log \Gamma_{H^+} \Gamma_{X^-}$ et $\log \Gamma_{Ag^+} \Gamma_{X^-} = f(-\log a_{H_2O})$ présentent deux portions linéaires correspondant respectivement aux milieux dissociants (figure 38) et moyennement dissociants (figure 39). On peut écrire d'une façon générale :

$$\log \Gamma_{H^+} \Gamma_{X^-} = Cte - p \log (a_{H_2O})_S$$

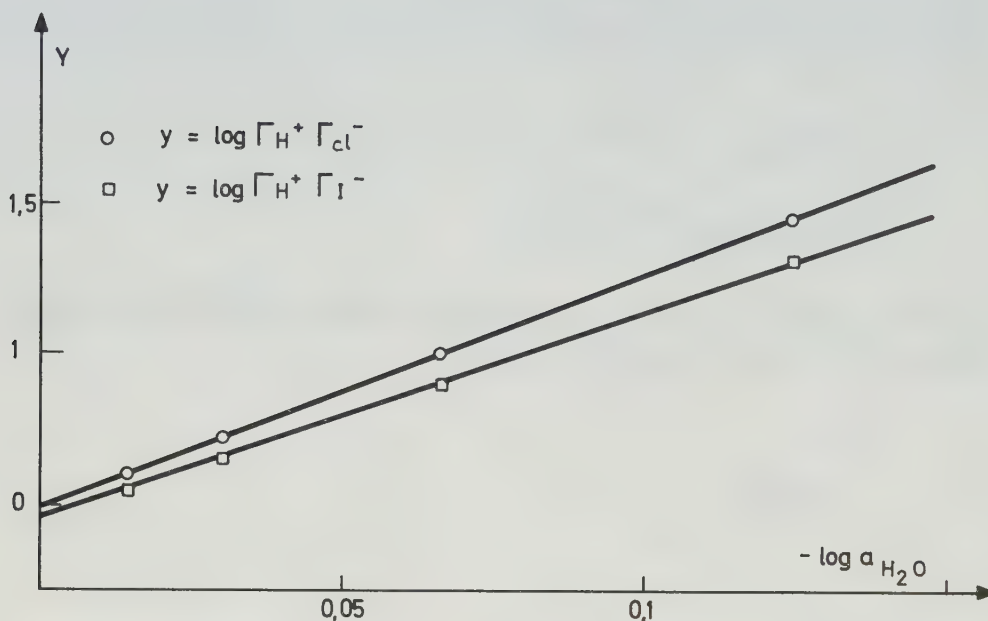


Figure 38

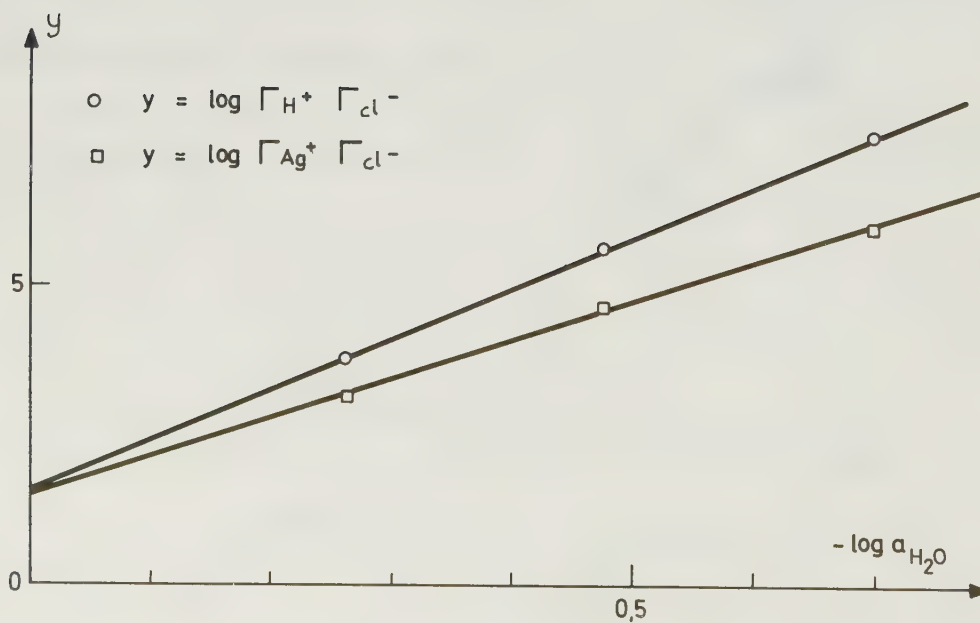


Figure 39

E - EVALUATION DE $\log \Gamma_{H^+}$ ET $\log \Gamma_{X^-}$ PAR LES METHODES DE LATIMER ET D'IZMAÏLOV

1° - Théorie de Latimer

Si on calcule les énergies de solvation des acides HX à l'aide de la formule de Born :

$$\Delta G = - \frac{Ne^2}{2} \left(\frac{1}{r_{H^+}} + \frac{1}{r_{X^-}} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

on constate que les valeurs obtenues sont beaucoup plus importantes que les valeurs expérimentales. Pour y remédier, Latimer et ses collaborateurs [58], [59], utilisent non plus le rayon ionique mais le rayon de solvation de l'ion obtenu en ajoutant au rayon cristallographique r une longueur définie pour les cations (R_+) et pour les anions (R_-) :

$$\Delta G = - \frac{Ne^2}{2} \left(\frac{1}{r_{H^+} + R_+} + \frac{1}{r_{X^-} + R_-} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

Pour les halogénures alcalins dans l'eau, Latimer a obtenu $R_+ = 0,85 \text{ \AA}$ et $R_- = 0,25 \text{ \AA}$.

a - Calcul de R_+ et R_- dans les mélanges eau-HOAc

Le calcul s'effectue en déterminant la variation d'énergie de solvation correspondant au passage d'une molécule d'acide HX de l'eau au solvant S :

$$\left(\Delta G_{HX} \right)_t = \left(\Delta G_{HX} \right)_S - \left(\Delta G_{HX} \right)_e$$

ce que l'on peut écrire :

$$\begin{aligned} \left(\Delta G_{HX} \right)_t &= \frac{Ne^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_e} \right) \left(\frac{1}{r_{H^+} + R_+} + \frac{1}{r_{X^-} + R_-} \right) \\ &\quad - \frac{Ne^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{r_{H^+} + R_+ + \Delta R_+} + \frac{1}{r_{X^-} + R_- + \Delta R_-} \right) \end{aligned}$$

$$\text{avec } \Delta R_+ = (R_+)_S - (R_+)_e$$

$$\Delta R_- = (R_-)_S - (R_-)_e$$

La différence de $(\Delta G)_t$ entre deux acides HX_1 et HX_2 est égale à

$$\begin{aligned} \left(\Delta G_{HX_1} \right)_t - \left(\Delta G_{HX_2} \right)_t &= \frac{Ne^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_e} \right) \left(\frac{1}{r_{X_1^-} + R_-} - \frac{1}{r_{X_2^-} + R_-} \right) \\ &\quad + \frac{Ne^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_S} \right) \left(\frac{1}{r_{X_2^-} + R_- + \Delta R_-} - \frac{1}{r_{X_1^-} + R_- + \Delta R_-} \right) \end{aligned}$$

Nous avons calculé $\left(\Delta G_{HX} \right)_t$ pour les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique à partir des potentiels normaux E_{AgX}^0 dans les divers mélanges :

$$\left(\Delta G_{HX}\right)_t = F \left[\left(E_{AgX}^o\right)_e - \left(E_{AgX}^o\right)_s \right]$$

Connaissant $\left(\Delta G_{HX}\right)_t$ pour ces trois acides, il est possible de calculer ΔR_- . Les valeurs de $\left(\Delta G\right)_t$ évaluées en kcal/mole et celles de ΔR_- sont données dans le tableau 57.

Tableau 57

% H ₂ O	37,5	57,3	78,2	89
$\left(\Delta G_{HCl}\right)_t$	2,64	1,37	0,56	0,22
$\left(\Delta G_{HBr}\right)_t$	2,61	1,30	0,51	0,19
$\left(\Delta G_{H^+}\right)_t$	2,25	1,11	0,41	0,14
ΔR_-	0,05	0,04	0,011	0,003

b - Calcul de $\left(\Delta G_{X^-}\right)_t$

On calcule $\left(\Delta G_{X^-}\right)_t$ par la relation :

$$\left(\Delta G_{X^-}\right)_t = \frac{Ne^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_e}\right) \left(\frac{1}{r_{X^-} + 0,25}\right) - \frac{Ne^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \left(\frac{1}{r_{X^-} + 0,25 + \Delta R_-}\right)$$

et $\left(\Delta G_{H^+}\right)_t = \left(\Delta G_{HX}\right)_t - \left(\Delta G_{X^-}\right)_t$

On a groupé dans le tableau 58 les valeurs de $\left(\Delta G_{X^-}\right)_t$ et $\left(\Delta G_{H^+}\right)_t$ ainsi obtenues :

Tableau 58

% H ₂ O	37,5	57,3	78,2	89
$\left(\Delta G_{Cl^-}\right)_t$	3,25	2,17	0,69	0,22
$\left(\Delta G_{Br^-}\right)_t$	2,93	1,94	0,62	0,2
$\left(\Delta G_{I^-}\right)_t$	2,54	1,66	0,53	0,17
$\left(\Delta G_{H^+}\right)_t$	- 0,41	- 0,66	- 0,12	- 0,01

Les valeurs de $\left(\Delta G_{H^+}\right)_t$ sont les valeurs moyennes obtenues pour les trois acides.

2° - Détermination de $\left(\Delta G_{H^+}\right)_t$ par la méthode d'Izmaïlov

Si on porte les variations d'énergie libre de transfert d'une molécule d'acide HX en fonction de l'inverse du rayon anionique r_{X^-} , on peut obtenir $\left(\Delta G_{H^+}\right)_t$ pour $1/r_{X^-} = 0$. On constate sur la figure 40 que les courbes représentatives de la fonction $\left(\Delta G_{HX}\right)_t = f(1/r_{X^-})$ ne sont des droites que dans le milieu contenant 57,3 - 78,2 et 89 % d'eau. Il en résulte une extrapolation peu précise.

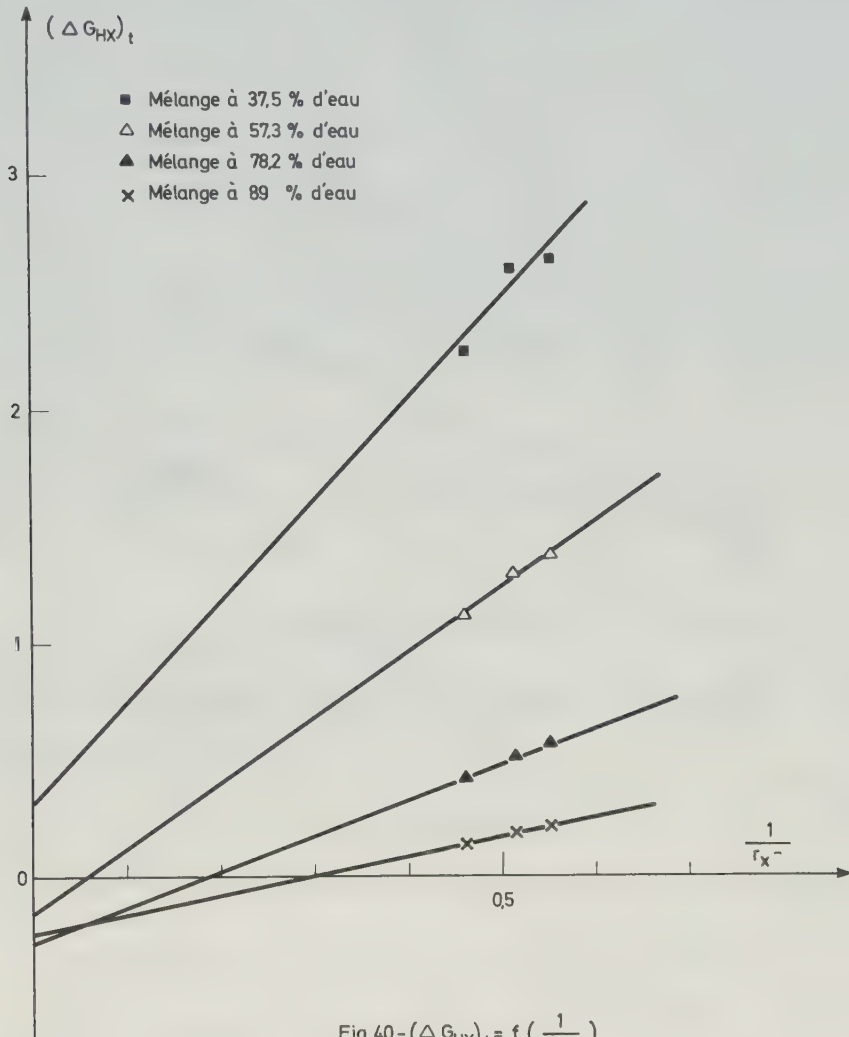


Fig.40 - $\left(\Delta G_{HX}\right)_t = f\left(\frac{1}{r_{X^-}}\right)$

Figure 40 - $\left(\Delta G_{HX}\right)_t = f\left(\frac{1}{r_{X^-}}\right)$

Nous avons étudié d'autre part la variation de $\left(\Delta G_{HX}\right)_t$ en fonction de l'inverse du rayon anionique solvaté $r_{X^-} + R_- + \Delta R_-$ (figure 41). Les résultats expérimentaux obtenus par ces deux méthodes sont rassemblés dans le tableau 59.

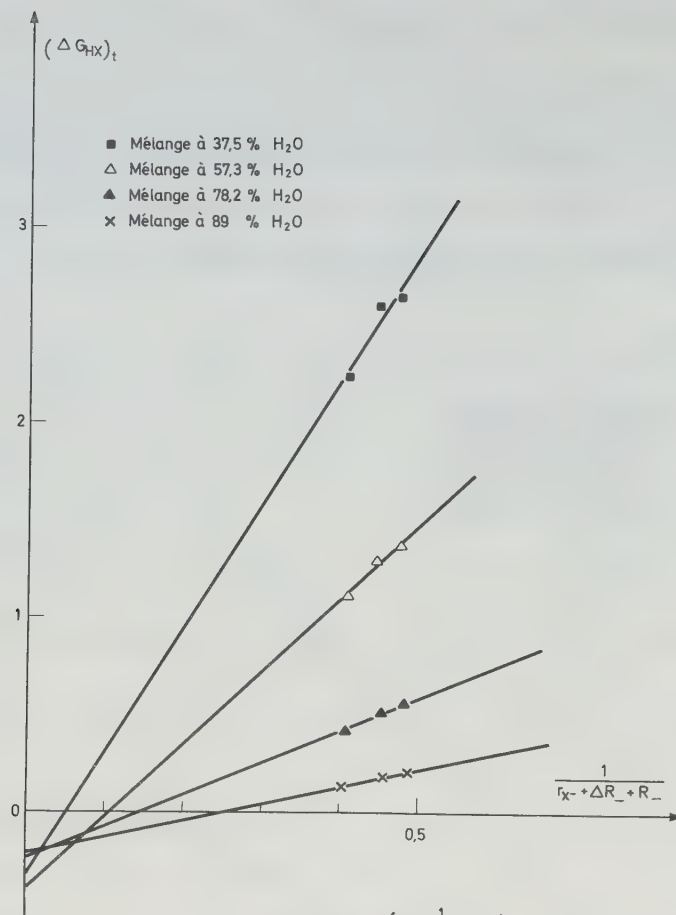


Fig.41- $(\Delta G_{HX})_t = f\left(\frac{1}{r_{X^-} + \Delta R_- + R_-}\right)$

Figure 41 - $(\Delta G_{HX})_t = f\left(\frac{1}{r_{X^-} + \Delta R_- + R_-}\right)$

Tableau 59

% H ₂ O	37,5	57,3	78,2	89
$(\Delta G_{H^+})_t^a$	0,3	- 0,15	- 0,3	- 0,25
$(\Delta G_{H^+})_t^b$	- 0,3	- 0,4	- 0,25	- 0,2

- a : $(\Delta G_{H^+})_t$ calculée à partir de l'extrapolation d'Izmaïlov
b : $(\Delta G_{H^+})_t$ calculée en portant $(\Delta G_{HX})_t$ en fonction de $1/r_{X^-} + R_- + \Delta R_-$

3° - Comparaison des valeurs de $\log \Gamma_{H^+}$ obtenues à partir de ces différentes méthodes

Les diverses valeurs de $(\Delta G_{H^+})_t$ nous permettent de calculer le coefficient de solvation des ions H⁺ à partir de la relation

$$\log \Gamma_{H^+} = \frac{(\Delta G_{H^+})_t}{2,303 RT}$$

On a comparé dans le tableau 60 les valeurs de $\log \Gamma_{H^+}$ obtenues par les différentes méthodes utilisées :

Tableau 60

% H ₂ O	37,5	57,3	78,2	89
($\log \Gamma_{H^+}$) ^a	- 0,35	- 0,42	- 0,12	- 0,02
($\log \Gamma_{H^+}$) ^b	- 0,30	- 0,48	- 0,09	- 0,01
($\log \Gamma_{H^+}$) ^c	0,2	- 0,1	- 0,2	- 0,2
($\log \Gamma_{H^+}$) ^d	- 0,2	- 0,3	- 0,2	- 0,15

a : méthode de Strehlow

b : méthode de Latimer

c : méthode de Izmaïlov

d : méthode de Izmaïlov avec $r = r_{X^-} + \Delta R_- + R_-$.

La méthode de Latimer conduit à des résultats expérimentaux très voisins de ceux obtenus par la méthode de Strehlow.

L'extrapolation de la variation d'énergie de transfert $(\Delta G_{HX})_t$ est peu précise, particulièrement pour le mélange contenant 37,5 % d'eau : on peut dire qu'elle fournit des valeurs assez comparables à celles des deux méthodes précédentes.

Ainsi ces résultats semblent justifier l'hypothèse de Strehlow dans les mélanges eau-acide acétique.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'importance du rôle joué par l'activité de l'eau et celle de l'acide acétique dans la solvation des molécules et celle des ions. La variation des pK_{BH^+} , pK_{HX} et pK_i peut s'interpréter en considérant uniquement l'activité des constituants du mélange. Il est intéressant de remarquer que ces pK vérifient des relations empiriques particulièrement simples du type :

$$pK = Cte - p \log(a_{H_2O})_S^e - q \log(a_{HOAc})_S^e$$

Ceci laisserait supposer que la solvation par l'eau et par l'acide acétique reste constante dans tous les milieux, ce qui peut paraître surprenant surtout si l'on considère les variations importantes observées pour les constantes diélectriques, a_{H_2O} et a_{HOAc} . Ces expressions permettent de calculer les pK dans des mélanges de proportions très variables en eau et en solvant organique.

Si on compare ces relations à celles établies par LUCAS [60] dans les milieux concentrés et généralisés aux mélanges hydro-organiques, à savoir :

$$(pK_{BH^+})_S = (pK_{BH^+})_e + \log \Gamma_B + n(1-a_{H_2O})$$

on constate une différence provenant du fait que cet auteur n'envisage pas la possibilité pour les ions H^+ et BH^+ d'être solvatés par le solvant organique.

L'évaluation des coefficients de solvation des ions et des molécules nous a permis de déterminer leurs influences respectives sur les constantes de dissociation des acides cationiques BH^+ . Ainsi, l'effet de milieu sur les constantes apparaît comme la somme d'effets de milieu distincts des espèces chimiques B , H^+ et BH^+ participant aux réactions.

Parmi ces diverses influences, on peut citer en premier lieu celle des ions H^+ qui présentent une particularité importante et assez inattendue : l'addition d'acide acétique, solvant nettement moins basique que l'eau, entraîne une augmentation initiale de la basicité du milieu et ce n'est que dans les mélanges contenant plus de 60 % d'acide acétique que les ions H^+ deviennent moins fortement solvatés que dans l'eau. Nous pensons que le minimum observé pour les pK_{BH^+} peut s'interpréter par l'évolution du coefficient de solvation des ions H^+ .

L'influence de $\log \Gamma_B$, terme ignoré dans les théories électrostatiques, dépend dans une large mesure de la nature de la base : elle peut être importante (cas des nitroanilines) ou très faible (safranine). Contrairement à ce que l'on

observe dans les mélanges eau-méthanol, le coefficient de solvatation Γ_B ne permet pas d'interpréter à lui seul la variation de pK_{BH^+} avec le pourcentage d'eau.

Enfin, la solvatation des ions BH^+ dont la variation présente la même allure que celle des ions H^+ est loin d'être négligeable et le terme $\log \Gamma_{BH^+}$ est même parfois prépondérant.

Devant la complexité de ces diverses influences, il nous paraît impossible de dégager une relation simple qui permettrait de calculer les pK des acides BH^+ dans plusieurs milieux hydro-organiques.

ANNEXE EXPERIMENTALE

I - PRODUITS

1° - Solvant

L'acide acétique utilisé est un produit R.P. Prolabo contenant entre 0,06 % et 0,1 % d'eau. Une déshydratation plus complète de l'acide a été obtenue par distillation après l'avoir mis à reflux pendant douze heures avec un excès d'anhydride acétique en présence d'acide chromique, selon une méthode préconisée dans la littérature [61].

2° - Les acides minéraux sont des produits R.P. Prolabo.

3° - Les indicateurs colorés

- Les nitro-anilines, produits Eastman Kodak ont été recristallisées dans l'eau.

- Le bleu de crésyl brillant est un produit Prolabo, le vert brillant un produit Merck et tous les autres sont des produits R.A.L.. Nous les avons utilisés sans purification spéciale.

II - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

Les mesures de densité optique ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre S.A.F.A.S.. Un shunt galvanométrique à différentes positions permet d'augmenter la sensibilité de l'appareil et de ramener le spot lumineux des densités optiques dans une zone où la précision de lecture est bien plus grande : on peut apprécier le 1/000 de densité optique et effectuer des mesures reproductibles à $\pm 2/000$. Cette très grande sensibilité nous a permis de mettre en évidence, avec une précision assez grande, de faibles variations de densité optique et par suite de calculer des rapports $1/\Sigma \text{IH}^+$ élevés ; on a pu mettre ainsi en évidence la forme IH^+ du colorant en utilisant des concentrations d'acide les plus faibles possible.

Pour chaque colorant étudié nous avons tracé un faisceau de courbes isobestiques. D'un mélange à l'autre, on observe, avec certains colorants, un déplacement du maximum de densité optique en fonction de la longueur d'onde.

III - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un millivoltmètre Beckman de recherche de très grande précision. La cellule de mesure est représentée sur la figure 42.

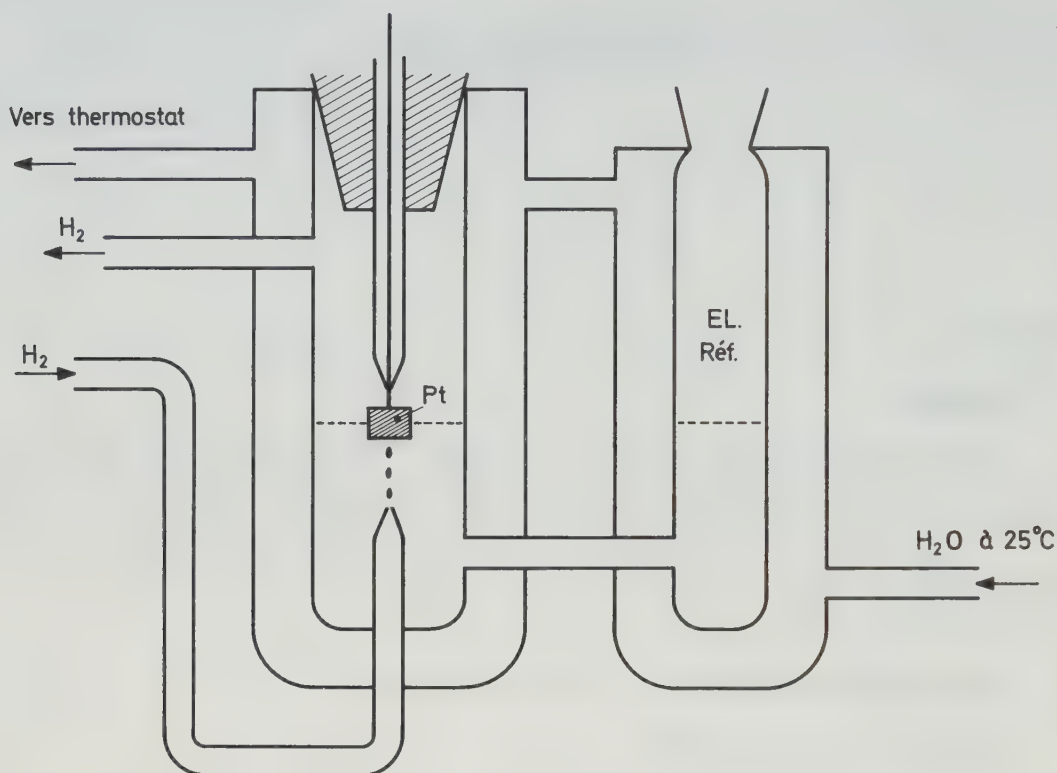


Figure 42 - Cellule de potentiométrie à doubles parois

1° - Electrode indicatrice

C'est une électrode à hydrogène dont le platinage a été préparé de la façon suivante ; après avoir nettoyé au mélange sulfochromique une électrode de platine de grande surface, nous l'avons recouverte d'une couche de platine platiné par électrolyse d'une solution de tétrachlorure de platine réalisée dans les conditions suivantes :

- bain d'électrolyse : 1 g de PtCl_4 dans 30 ml d'eau
- durée de l'électrolyse : 2 minutes
- densité de courant : $0,06 \text{ A/cm}^2$.

La réponse de l'électrode est d'autant plus rapide que la couche de platine déposée est mince.

La conservation de l'électrode est prolongée lorsqu'on n'utilise pas d'acétate de plomb dans le bain d'électrolyse. Elle peut être employée pendant plus d'un mois, à condition de ne jamais la laisser à sec.

2° - Electrode de référence

On prépare l'électrode argent-chlorure d'argent en recouvrant un fil d'argent spiralé d'une pâte constituée d'oxyde d'argent et d'eau. On réduit l'oxyde

au four à 400°C et on y dépose une fine pellicule d'AgX par électrolyse d'un bain contenant des ions X^- . On a sélectionné les électrodes dont la différence de potentiel entre elles n'excédait pas 0,2 mV.

La vérification de ces électrodes s'effectue en comparant les valeurs de la force électromotrice ΔE de la pile $Ag/AgX \mid HX(m) \mid H_2, Pt$ pour différentes valeurs de m aux valeurs de la littérature.

3° - Précision des mesures

Elle est surtout liée au fonctionnement de l'électrode à hydrogène. Le potentiel se stabilise généralement au bout de 15 minutes et reste constant à $\pm 0,2$ mV pendant une vingtaine de minutes. Au cours d'une série de mesures d'échantillons identiques, on a observé des variations de potentiel de l'ordre de 0,5 mV. Nous admettons une erreur de ± 1 mV sur nos mesures.

IV - ETUDE VOLTAMPEROMETRIQUE

Pour le tracé des courbes intensité-potentiel nous avons utilisé un montage potentiostatique classique à trois électrodes, comprenant :

- un potentiostat type PRT 500 L commandé par un pilote Servovite Tacussel qui permet d'effectuer des variations continues de potentiel avec des vitesses de balayage pouvant aller de 1 mV/minute à 1 V/minute.
- millivolmètre électronique Tacussel type S 6.
- un enregistreur Sefram, Graphirac.
- une cellule d'électrolyse à double paroi, dont la température est maintenue constante au moyen d'un thermostat à circulation Paris-Labo.

La reproductibilité des courbes intensité potentiel est de l'ordre de ± 10 mV. Nous avons utilisé un balayage de 60 mV/minute.

V - DETERMINATION DES SOLUBILITES A 25°C

On dissout jusqu'à saturation les indicateurs colorés dans les mélanges maintenus à la température de 40°C. On laisse ensuite séjourner pendant 72 heures ces solutions dans un thermostat à 25°C. Les dosages se font par spectrophotométrie après dilution. La précision est voisine de 1 % pour les nitroanilines et de 3 % pour la rhodamine B et la safranine. Nous avons rassemblé sur le tableau 61 les valeurs expérimentales de solubilités obtenues :

Tableau 61

Solubilité en g/l

% H ₂ O	4,7	9,4	18,7	37,5	57,3	78,2	89	100
S _{I₁}	261	236	176,5	78	24,7	6,35	2,78	1,27
S _{I₂}	48,0	48	42	22,9	9,20	2,69	1,26	0,57
S _{I₃}	117,7	110,5	92,5	46,7	19,5	4,90	2,73	0,94
S _{I₈}	264	268	274	316	261	138	96	21
S _{I₁₁}	35,5	38,3	67,8	86,9	62,4	34,2	32,9	31,5

VI - RELATIONS POUR PASSER DE L'ECHELLE DES MOLARITES A L'ECHELLE DES FRACTIONS MOLAIRES

La fraction molaire (N) d'un soluté est reliée à sa concentration C en mole par litre par l'expression :

$$N = \frac{C}{C + \frac{1000 d - C m}{M_s}}$$

d étant la densité du solvant, M_s la masse moléculaire moyenne du mélange et m la masse moléculaire du soluté.

Les concentrations des solutés utilisées étant faibles devant celle du solvant on peut négliger C m devant 1000 d puis C devant $\frac{1000 d}{M_s}$ et écrire :

$$N \approx \frac{C \cdot M_s}{1000 d}$$

M_s est définie par la relation :

$$M_s = \frac{100}{\frac{X}{M_{HOAc}} + \frac{100 - X}{M_{H_2O}}}$$

X étant le pourcentage en poids d'acide acétique, M_{HOAc} et M_{H₂O} les masses moléculaires de l'acide et de l'eau.

On peut donc établir les relations :

$$(pK_i)_N = (pK_i)_C + 2 \log \frac{1000 d}{M_s}$$

$$(pK_{HX})_N = (pK_{HX})_C + \log \frac{1000 d}{M_s}$$

$$(H_o)_N = (H_o)_C + 1,74$$

$$\log (\Gamma_B)_N = \log (\Gamma_B)_C - 1,74 + \log \frac{1000 d}{M_s}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LATIMER W.M., RODEBUSH W.H.
J. Am. Chem. Soc., 1920, 42, p. 1419
- [2] MURTY G.V.L.N., SESHADI T.R.
Proc. Indian. Acad. Sci., 1942, 20, p. 4
- [3] SHUBIN A.A.
Izv. Akd. Nauk. Ser. Fiz, 1952, 14, p. 442
- [4] VREVSKII M.S., MISHCHENKO K.P., MUROMSTEV B.A.
Zhur. Russ. Fiz. Khim. Obshch, 1927, 59, p. 598
- [5] GLAGOLEVA A.A., VREVSKII M.S.
Zhur. Russ. Fiz. Khim. Obshch, 1927, 59, p. 608
- [6] Mc DOUGALL F.H.
J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, p. 2585
- [7] GLAGOLEVA A.A.
Zhur. Obsgch. Khim., 1941, 11, p. 765
- [8] ZARAKHANI N.G., VINNIK M.I.
Zhur. Fiz. Khim., 1963, 37, p. 503-2550
- [9] PERRAULT, BRENET
C.R. acad. Sci., 1961, 252, p. 104-106
- [10] HALL N.F., VOGEL H.H.
J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, p. 239
- [11] KOLTHOFF I.M., WILLMAN A.
J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, p. 1007
- [12] SALCEANU C.
C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 1967, 264 (3), p. 252-254

- [13] CHARLOT G., TREMILLON B.
"Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus"
Ed. Gauthiers-Villars, Paris, 1963
- [14] KILPI S., LINDELL E.
Ann. Acad. Sci. Fennicae, Série A II, fasc. 136, 1967, p. 3
- [15] PROLL P.J., SUTCLIFFE L.H.
J. Phys. Chem., 1961, 55, p. 455
- [16] SARACCO G.
Chim. et Ind. (Milan), 1961, 43, p. 1371
- [17] HANSEN, MILLER
J. Of Phys. Chem., 1954, 58, p. 193
- [18] International Critical Tables
Mc Graw-Hill, New York, 1928, vol. III, p. 123
- [19] BRUCKENSTEIN S., KOLTHOFF I.M.
J. Am. Chem. Soc., 20 Nov. 1957, p. 5915
- [20] JANDER G., KLAUS H.
Z. Elektrochem., 1954, 58, 237-241
- [21] ROCEK J.
Chem. Listy, 1956, 50, p. 726
- [22] KILPI S., MERETOJA A.
Z. Physik. Chem.(A), 1936, 177, p. 442
- [23] KUZNETSOVA I.N., ZAKHAR'EVSKII M.S., KUGEL M.V.
Vestn., Leningrad Univ. 21 (4), Ser. Fiz. Khim. n° 1, 1966, 98-105
- [24] LUDWIG F.J., ADAMS K.H.
J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, p. 3853
- [25] WIBERG K.B., EVANS R.J.
J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, p. 3019
- [26] NOYCE D., CASTELFRANCO P.
J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, p. 4482
- [27] BOLD V., HAWES B.W.V.
J. Am. Chem. Soc., 1951, p. 2012
- [28] SCHWARZENBACK G.
Helv. Chim. Acta, 1959, 42, p. 2342
- [29] CIECIUCH R.F.
Ph. D. Thesis Harward University, 1960

- [30] ZAJAC W.W., NOWICKI R.B.
J. Phys., Chim., 1965, 69, p. 2649
- [31] BRUCKENSTEIN S.
J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, p. 307
- [32] HALL N.F., SPENGEMAN W.F.
J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, p. 2487
- [33] BATES R.G.
"Determination of pH" Wiley, New York, 1964
- [34] VEDEL J.
Thèse Paris 1967
- [35] KOLTHOFF I.M., LINGANE J.J., LARSON W.D.
J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, p. 2512
- [36] GRUNWALD E., BERKOWITZ J.
J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, p. 4939
- [37] LAGOWSKI J.J.
The Chemistry of non Aqueous Solvents
Academic Press, London, 1966
- [38] SMITH, ELLIOT
J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, p. 3566
- [39] PLESKOV
Usp. Khim., 1947, 7, p. 254
- [40] KOEPP H.M., WENDT H., STREHLOV H.
Z. Electrochem., 1960, 64, p. 483
- [41] IZMAÏLOV N.A.
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1959, 127, p. 104
- [42] HUTCHINSON A.W., CHANDLEE C.G.
J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, p. 2881
- [43] RUSSEL J., CAMERON A.E.
J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, p. 1345
- [44] YVERNAULT T., MORE J., DURAND M.
Bull. Soc. Chim., 1949, p. 542
- [45] TOMICEK O., HEYROVSKY A.
Coll. Czech., Chem. Comm., 1950, 15, p. 984
- [46] BENNETTO H.P., FEAKINS D., TURNER D.J.
Journal of Chem. Soc. A, 1966, 9, p. 1211

- [47] GABORIAUD
Thèse, Paris 1967
- [48] PLICHON V.
Thèse, Paris 1966
- [49] KOLLING O.W.
Trans. Kansas. Acad. Sci., 1963, 66, p. 263
- [50] BESSIERE J.
Thèse, Paris 1968
- [51] GABORIAUD R.
C.R. Acad. Sci., 1967, 265 C, p. 425
- [52] BRAUDE E.A., STERN S.
Nature, 1948, p. 161-169
- [53] SAGER E.E., ROBINSON R.A., BATES R.G.
J. Res. Nation. Bur. Stand, 1964, 68 A, p. 305
- [54] BJERRUM N.
Kgl. Danske Vidensk. Selsk. 1926, 7, n° 9
- [55] REYNAUD F.
Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 3945
- [56] DURAND G.
Bull. Soc. Chim. France, 1970, p. 1220
- [57] MOREL J.P.
Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 896
- [58] LATIMER W.M., PITZER K.S., SLANSKY C.M.
J. Chem. Phys., 1939, 7, p. 108
- [59] LATIMER W.M.
J. Chem. Phys., 1955, 23, p. 90
- [60] LUCAS M.
Bull. Soc. Chim. France, 1966, 9, p. 2767
- [61] ORTON K.J.P., BRADFELD A.E.
J. Chem. Soc., 1924, 125, p. 960

Vu et approuvé
Paris, le 22 décembre 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

L. GAUTHIER

Vu
et Permis d'Imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris

R. MALLET

